

Учреждение Российской академии наук  
Федеральный исследовательский центр Химической Физики  
им. Н.Н. Семенова РАН

На правах рукописи

**Васин Александр Александрович**

**Динамика мультиэкситонных состояний в квантовых точках  
халькогенидов металлов**

01.04.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика  
экстремальных состояний вещества

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель: Кандидат физико-математических  
наук,  
С.н.с.  
Гулин Александр Андреевич

Москва-2026

## Оглавление

|                                                                         |    |
|-------------------------------------------------------------------------|----|
| Список используемых сокращений.....                                     | 4  |
| Введение.....                                                           | 5  |
| 1 Литературный обзор .....                                              | 12 |
| 1.1 Структура квантовых точек.....                                      | 12 |
| 1.1.1 Приближение эффективной массы и метод $k \cdot p$ .....           | 13 |
| 1.1.2 Сильная связь.....                                                | 19 |
| 1.1.3 Псевдопотенциал.....                                              | 20 |
| 1.2 Спектроскопия накачки-зондирования .....                            | 22 |
| 1.3 Мультиэкситонные состояния в полупроводниковых нанокристаллах ..... | 26 |
| 1.3.1 Мультиэкситонный сдвиг .....                                      | 26 |
| 1.3.2 Оже-процессы .....                                                | 28 |
| 1.4 Стохастическая модель для описания динамики носителей заряда .....  | 32 |
| 1.5 Факторы влияющие на электронные состояния в КТ .....                | 34 |
| 1.5.1 Влияние структуры .....                                           | 34 |
| 1.5.2 Влияние среды .....                                               | 36 |
| 2 Экспериментальные методы .....                                        | 39 |
| 2.3 Синтез квантовых точек .....                                        | 39 |
| 2.3.1 Синтез КТ CdS .....                                               | 39 |
| 2.3.2 Синтез КТ CdSe .....                                              | 39 |
| 2.3.3 Синтез КТ ZnCdS.....                                              | 40 |
| 2.3.4 Синтез КТ ZnCdS/ZnS.....                                          | 40 |
| 2.3.5 Приготовление водной суспензии КТ .....                           | 41 |
| 2.4 Методы оптической спектроскопии .....                               | 41 |
| 2.5 Раман.....                                                          | 41 |

|       |                                                                                                  |    |
|-------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.6   | Метод фемтосекундной спектроскопии накачки-зондирования (Pump-Probe).....                        | 41 |
| 2.7   | Обработка данных, полученных методом Pump-Probe .....                                            | 45 |
| 2.7.1 | Коррекция времени задержки .....                                                                 | 45 |
| 2.7.2 | Сглаживание функции .....                                                                        | 46 |
| 2.7.3 | Определение кинетических параметров .....                                                        | 47 |
| 3     | Мультиэкситонная динамика в квантовых точках .....                                               | 49 |
| 3.1   | Оптические свойства исследуемых КТ .....                                                         | 49 |
| 3.2   | Анализ спектров переходного поглощения .....                                                     | 54 |
| 3.3   | Влияние энергии импульса накачки на процессы релаксации горячих мультиэкситонных состояний ..... | 55 |
| 3.4   | Влияние энергии импульса накачки на процессы мультиэкситонной рекомбинации.....                  | 58 |
| 3.5   | Влияние энергии фотона накачки на процессы мультиэкситонной рекомбинации.....                    | 59 |
| 3.6   | Использование стохастической модели для описания динамики .....                                  | 60 |
| 4     | Влияние пассивации поверхности квантовых точек оболочкой ZnS на экситонную динамику в КТ .....   | 64 |
| 5     | Влияние растворителя на экситонную динамику в КТ .....                                           | 79 |
| 5.1   | Влияние диэлектрической проницаемости растворителя на КТ .....                                   | 79 |
| 5.2   | Влияние растворителя на появление ловушечных состояний.....                                      | 87 |
| 6     | Заключение.....                                                                                  | 92 |
|       | Список литературы .....                                                                          | 94 |

## Список используемых сокращений

- КТ — квантовые точки
- BL — полоса выцветанию (Bleaching). В данной работе чаще всего будет использована для описания полосы выцветания краевого экситона
- ESA — поглощение возбужденного состояния (Excited State Absorption)
- EPM — метод псевдопотенциала (Empirical Pseudopotential Method)
- GSB — обесцвечивание основного состояния (Ground State Bleaching)
- SE — стимулированная эмиссия (Stimulated Emission)

## Введение

### Актуальность темы исследования.

Создание высокоэффективных полупроводниковых наноматериалов для фотоники и водородной энергетики — одна из ключевых задач современной химии высоких энергий и физики наноструктур. Полупроводниковые нанокристаллы, или коллоидные квантовые точки (КТ) халькогенидов металлов ( $A^{II}B^{VI}$ ), на протяжении последних десятилетий остаются объектом интенсивных исследований в области физики твердого тела и нанофотоники. Благодаря эффекту размерного квантования, оптические и электронные свойства этих структур могут прецизионно настраиваться изменением их геометрических размеров и формы. Высокий квантовый выход люминесценции, широкие спектры поглощения и высокая фотостабильность открывают широкие перспективы для применения КТ халькогенидов металлов в качестве активных сред для оптических усилителей, светоизлучающих диодов (LED) и элементов лазерной техники

Особый фундаментальный и прикладной интерес представляет поведение КТ в режимах интенсивного оптического возбуждения, когда в одном нанокристалле генерируется несколько электронно-дырочных пар — мультиэкситонов. Процессы формирования и распада мультиэкситонных состояний принципиально отличаются от динамики одиночных экситонов. Из-за пространственного ограничения в объеме КТ во много раз усиливается Кулоновское взаимодействие между носителями заряда. Это приводит к двум ключевым эффектам: с одной стороны, становится возможной высокоэффективная множественная генерация экситонов, способная преодолеть теоретический предел Шокли-Квиссера для солнечных элементов. С другой стороны, на пикосекундных временах начинает доминировать безызлучательная Оже-рекомбинация, при которой энергия биэкситона передается третьему носителю. Скорость Оже-распада в халькогенидах металлов резко возрастает при уменьшении радиуса КТ, что критически сокращает время жизни

мультиэкситонов и выступает главным фактором, подавляющим оптическое усиление.

На сегодняшний день с помощью методов ультрабыстрой спектроскопии (в частности, спектроскопии накачки-зондирования) детально изучены общие закономерности Оже-процессов для простейших сферических КТ. Тем не менее, точные механизмы влияния кристаллической фазы, плотности дефектов на поверхности нанокристаллов, влияния диэлектрической проницаемости растворителя, а также кинетики «горячих» носителей на многочастичные взаимодействия остаются предметом дискуссий. Более того, поиск эффективных архитектур для замедления Оже-рекомбинации — таких как, например, структуры типа «ядро-оболочка» — требует более глубокого теоретического и экспериментального анализа кинетики мультиэкситонов.

**Цели и задачи исследования.** Работа направлена на решение фундаментальных задач химической физики – проблемы описание динамики мультиэкситонных состояний в квантовых точках халькогенидов металлов (II-VI). Для достижения данной цели были решены следующие задачи:

1. Установить субпикосекундную динамику краевых и высоковозбужденных экситонов в коллоидных КТ халькогенидов металлов методом фемтосекундной спектроскопии поглощения (pump-probe)
2. Определить зависимость скорость релаксации краевых и высоковозбужденных экситонов от среднего числа начально возбужденных экситонов, число которых определяется энергией импульса накачки.
3. Разработать и верифицировать кинетическую модель затухания экситонов в КТ. Сопоставить кинетики рекомбинации экситонов при возбуждении «горячих» высоколежащих экситонных состояний и краевого экситонного состояния.
4. Выявить структурные и физико-химические факторы, влияющие на процессы мультиэкситонной рекомбинации носителей заряда

5. Оценить эффективность фотокаталитического восстановления протонов воды до молекулярного водорода с КТ допированными ионами  $Mn^{2+}$  со структурой ядро и структурой ядро/оболочка.

### **Научная новизна.**

Продемонстрировано влияние энергии импульса накачки, определяющего среднее число возбужденных экситонов, на процессы Оже-релаксации «горячих» носителей заряда. Показано, что скорость релаксации не зависит от среднего числа возбужденных экситонов и описывается константой Оже-релаксации с характерными временами 0,15-0,3 пс.

Разработан и внедрен оригинальный стохастический математический аппарат для описания кинетики затухания краевого экситона в КТ. В отличие от классических детерминированных моделей, новый подход позволяет строго разделить и количественно оценить два параллельных процесса: мультиэкситонную Оже-рекомбинацию (определяемую размером ядра) и излучательную одноэкситонную рекомбинацию. Полученные константы излучательной рекомбинации (~1-4 нс) хорошо сходятся с временами жизни флуоресценции КТ, а константы Оже-рекомбинации (~20-100 пс) с описанными в литературе данными по оценке характерного времени Оже-рекомбинации.

Обнаружен механизм индуцирования глубоких электронных ловушек на поверхности КТ молекулами воды. Установлено, что субпикосекундный захват электронов этими ловушками эффективно конкурирует с резонансным внутрицентровым переносом энергии на ионы допанта ( $Mn^{2+}$ ), что раскрывает истинную физико-химическую природу тушения люминесценции в водных средах.

С использованием стохастической модели показано влияние диэлектрической проницаемости растворителя на процессы мультиэкситонной Оже-рекомбинации и одноэкситонной излучательной рекомбинации. В частности, показано, что в КТ CdSe увеличение скорости рекомбинации связано с только изменением скорости одноэкситонной излучательной рекомбинации,

константы скорости мультиэкситонной Оже-рекомбинации не претерпели изменений.

Впервые показано, что в КТ допированными ионами  $Mn^{2+}$  со структурой ядро/оболочка реализуется механизм фотокаталитического восстановления протонов воды до водорода высоковозбужденными «горячими» экситонами. Образование «горячих» экситонов участвующих в фотокаталитическом процессе происходит с участием возбужденных ионов  $Mn^{2+}$ .

**Теоретическая и практическая значимость работы.** В работе было показано применимость стохастической модели для описания динамики распада краевого экситонна.

**Методы исследования.** В работе использован широкий круг физико-химических методов исследования: оптическая спектроскопия, флуоресцентная спектроскопия, Рамановская спектроскопия, фемтосекундная спектроскопия накачки-зондирования. Квантовые точки были синтезированы методом органического синтеза. Обработка данных осуществлялась с использованием MatLab.

**Положения, выносимые на защиту:**

- Установлено, что в полупроводниковых квантовых точках скорость Оже-релаксации «горячих» носителей заряда инвариантна по отношению к энергии импульса накачки и среднему числу генерируемых экситонов. Данный процесс протекает в субпикосекундном временном диапазоне (с характерными временами (0.15-0.3 пс) и исчерпывающе описывается фундаментальной константой Оже-релаксации, определяемой внутренними параметрами зонной структуры нанокристалла.
- Разработан стохастический метод, разделяющий параллельные каналы распада экситонов в квантовых точках. Подход обеспечивает строгое определение констант скоростей мультиэкситонной Оже-рекомбинации (20–100

пс) и одноэкситонной излучательной рекомбинации (1–4 нс), подтвержденное данными спектроскопии.

- С помощью разработанного стохастического метода проанализированы кинетики рекомбинации краевого экситона ряда КТ (CdSe, CdS, ZnCdS). Показано, что кинетики полученные при различных энергиях возбуждающего импульса накачки, могут быть описаны с помощью константы скорости Оже-рекомбинации и константы скорости одноэкситонной излучательной рекомбинации.
- Обнаружен и обоснован механизм индуцирования глубоких электронных ловушек на границе раздела фаз «квантовая точка — растворитель» под воздействием молекул воды. Показано, что субпикосекундный захват фотоинжектированных электронов данными поверхностными состояниями кинетически эффективно конкурирует с процессами переноса энергии на допирующие ионы  $Mn^{2+}$ , что раскрывает истинную физико-химическую природу тушения люминесценции КТ в водных некоординирующих средах.
- На основе разработанной стохастической модели выявлен характер влияния диэлектрической проницаемости растворителя на кинетику рекомбинации носителей заряда в квантовых точках. На примере нанокристаллов CdSe экспериментально и теоретически доказано, что модуляция интегральной скорости рекомбинации при варьировании полярности среды обусловлена исключительно изменением константы скорости одноэкситонной излучательной рекомбинации, в то время как константы скорости многочастичной Оже-рекомбинации остаются неизменными.

#### **Степень достоверности полученных результатов.**

**Апробация результатов.** Основные результаты, вошедшие в диссертацию, были представлены на докладах на следующих международных и российских конференциях: I региональное собрание РФО и Всероссийская конференция с международным участием «Современные проблемы

### Публикации.

Nadtochenko V. A., Kochev S., Kabachii Y., Kostrov A., Gostev F., Shelaev I., Aybush A., **Vasin A.**, Titov A., Kiwi J. Fast kinetic laser spectroscopy of the exciton dynamics during photocatalytic ZnCdS/ZnCdS/ZnS QDs mediated hydrogen production // Appl. Phys. A 129, 155 (2023).

**Vasin A. A.**, Dobryakov A. L., Kochev S. Yu., Antonova O. Yu., Gostev F. E., Shelayev I. V., Kostrov A. N., Aibush A. V., Nadtochenko V. A. Relaxation of multiple excitons in ZnCdS and ZnCdS/ZnS alloy quantum dots // Russ. J. Phys. Chem. B 18, 1646–1650 (2024).

**Vasin A. A.**, Dobryakov A. L., Kostrov A. N., Koroznikova E. E., Gostev F. E., Shelaev I. V., Antonova O. Yu., Kochev S. Yu., Nadtochenko V. A. Influence of Solvents on Optical Properties and Dynamics of Exciton States in Mn<sup>2+</sup>-Doped CdZnS/ZnS Quantum Dots // High Energy Chem 59, 1–8 (2025).

**Vasin A. A.**, Dobryakov A. L., Gulina A. A., Kostrov A. N., Gostev F. E., Shelaev I. V., Antonova O. Yu., Kochev S. Yu., Nadtochenko V. A. Descriptions of edge exciton decay dynamics in CdSe quantum dots dissolved in cyclohexane and water based on a stochastic model of biexciton recombination // High Energy Chem 59, 586–592 (2025).

А.Л. Добряков, С.Ю. Кочев, О.Ю. Антонова, **А.А. Васин**, Ф.Е. Гостев, И.В. Шелаев, А.Н. Костров, А.В. Айбуш, В.А. Надточенко Фемтосекундная спектроскопия коллоидных ZnCdS/ZnCdS и ZnCdS/ZnS квантовых точек: эффект энергии импульса возбуждения ультрафиолетового диапазона // Химическая физика / advances in chemical physics, 2026, том 45, № 2, с. 107–118

**Личный вклад автора.** Результаты экспериментов, обсуждение полученных данных и выводы, представленные в работе, были сделаны либо автором, либо при его непосредственном участии. Обработка и анализ всех

данных полученных методом фемтосекундной спектроскопии накачки-зондирования и интерпретация результатов были сделаны автором лично.

**Объем и структура диссертации.**

Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, основных результатов и выводов и библиографии из наименований. Работа изложена на 106 страницах, содержит 34 рисунка.

# 1 Литературный обзор

## 1.1 Структура квантовых точек

Электронная структура квантовых точек (КТ) напрямую определяет протекающие в них динамические процессы. Физическое ограничение носителей заряда (электронов и дырок) в малом объеме КТ приводит к квантованию доступных энергетических состояний. Из-за пространственной локализации кулоновское взаимодействие между зарядами усиливается, приводя к образованию прочно связанных экситонов.

По своим размерам и электронной структуре КТ занимают промежуточное положение между изолированными молекулами и объемными полупроводниками (рисунок 1).

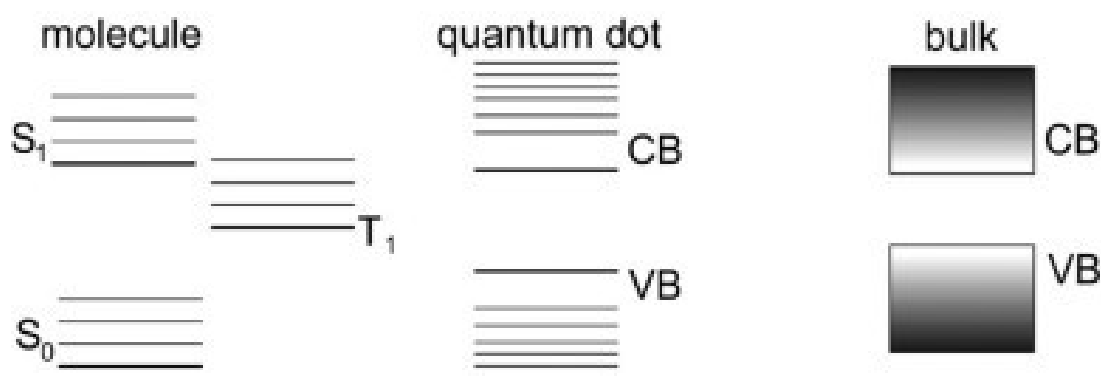


Рисунок 1 – Сравнение электронной структуры молекул, квантовых точек и объемных полупроводников [1]

В объемном полупроводнике квазисвободные носители заряда (электроны и дырки) могут беспрепятственно перемещаться во всех трех пространственных направлениях. Их энергетический спектр практически непрерывен и формирует разрешенные энергетические зоны — валентную зону и зону проводимости, разделенные запрещенной зоной [2,3]. В противоположность этому, изолированные молекулы обладают полностью дискретными энергетическими уровнями, квантование которых определяется химической структурой и взаимным расположением атомов [2,4]. Квантовые точки (КТ), чей

геометрический размер (обычно 2–10 нм) сравним с боровским радиусом экситона в данном материале или меньше его, демонстрируют эффект трехмерного пространственного ограничения (квантового конфайнмента) [4,5]. При переходе от объемного полупроводника к нанокристаллу непрерывные энергетические зоны перестраиваются в систему отдельных электронных состояний. С уменьшением радиуса квантовой точки энергетический зазор между высшим и низшим энергетическими уровнями увеличивается, что математически описывается моделью потенциальной ямы (уравнением Бруса) [6]. Квантование объемных зон (ВЗ и ЗП) порождает иерархию квантованных электронных и дырочных состояний (рис. 1). Каждое из них может испытывать молекулярноподобные обменные взаимодействия и фононные (колебательные) уширения линий. Однако, в отличие от молекулярных орбиталей, уровни в КТ могут легко заселяться многократно в соответствии с их вырождением [7].

Для понимания свойств квантовых точек необходимо описание структуры уровней КТ. Существуют различные модели описания электронной структуры КТ от простейших, рассматривающие КТ как потенциальную яму, до более сложных, учитывающие влияние отдельных атомов [8,9].

Ниже мы рассмотрим несколько подходов для описания структуры квантовых точек:

- Приближение эффективной массы и метод  $k \cdot p$
- Сильная связь
- Псевдопотенциал

### **1.1.1 Приближение эффективной массы и метод $k \cdot p$**

Фундаментальным методом, описывающим электронную структуру квантовых точек, является метод приближения эффективной массы. Данный метод основан на упрощении движения электрона в потенциале кристаллической решетки до движения свободной частицы с измененной массой ( $m^*$ ). В данном приближении КТ рассматривается как однородная сфера с резким потенциалом на границе. Таким образом, сложный периодический потенциал

кристаллической решетки упрощается до движения частицы массой  $m^*$  в потенциальной яме.

При таком подходе потенциальная энергия для КТ радиуса  $R$  записывается в виде:

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} 0, & |\vec{r}| \leq R \\ V_0, & |\vec{r}| > R \end{cases}$$

где:

$\vec{r}$  — радиус-вектор квазичастицы,

$R$  — радиус квантовой точки,

$V_0$  — высота потенциального барьера (приближение бесконечно глубокой ямы предполагает  $V_0 \rightarrow \infty$ ).

С учетом потенциальной энергии, гамильтониан квазичастицы (электрона или дырки) в приближении эффективной массы имеет вид:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \nabla \left( \frac{1}{m^*(\vec{r})} \nabla \right) + V(\vec{r})$$

Эффективная масса  $m^*(\vec{r})$  также меняется скачком на границе раздела:

$$m^*(\vec{r}) = \begin{cases} m_{in}^*, & |\vec{r}| \leq R \\ m_{out}^*, & |\vec{r}| > R \end{cases}$$

Решением данных уравнений в сферической квантовой точке, окруженной бесконечным потенциальным барьером, получается энергия квантово-размерных уровней электронов и дырок, характеризующаяся квантовым числом углового момента  $l$ , может быть записана в параболическом приближении как

$$E_{l,n}^{e,h} = \frac{\hbar^2 \phi_{l,n}^2}{2m_{e,h} a^2}$$

где  $m_{e,h}$  — эффективная масса электрона и дырки соответственно,  $a$  — радиус кристалла,

$\phi_{l,n}$  — корень  $n$ -й степени сферической функции Бесселя порядка  $l$  [10,11].

Из выражения видно, что энергия нижележащего электрона и дырки увеличивается с уменьшением размера полупроводниковой квантовой точки. Следовательно, уменьшение размеров полупроводниковых квантовых точек

приводит к увеличению энергии оптических переходов. В приближении эффективной массы энергетический спектр электронов и дырок становится полностью дискретным.

Из-за трехмерного ограничения уровни энергии напоминают уровни в электронных оболочках атомов и обозначаются как 1s, 1p, 1d, 2s и так далее. Поскольку дырки обладают положительным зарядом, их энергия отсчитывается вниз от края валентной зоны (рисунок 2).

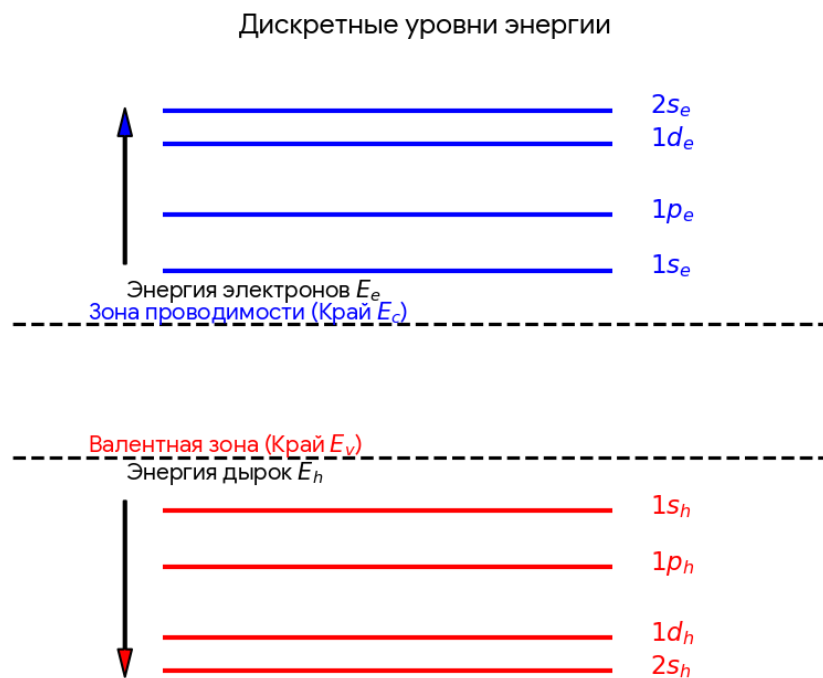


Рисунок 2 – Схема электронных уровней в КТ в приближении эффективной массы

Для описания эффективной ширины запрещённой зоны в приближении эффективной массы используется модель Бруса [10,11]. В рамках этой модели ширина запрещенной зоны КТ описывается уравнением:

$$E_g^{eff} = E_g + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2R^2} \left( \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1.786e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 R} + \Delta E_{pol}(R)$$

$E_g$  – ширина запрещенной зоны объемного полупроводника,

$$\frac{\pi^2 \hbar^2}{2R^2} \left( \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \text{кинетическая энергия пространственного ограничения}$$

(квантования) электрона и дырки, полученная из решения задачи о «частице в сферической потенциальной яме» с бесконечными стенками.

$$\frac{1.786e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 R} - \text{кулоновское притяжение между электроном и дыркой.}$$

Коэффициент 1.786 возникает в результате интегрирования волновых функций основного состояния  $1s_e$  и  $1s_h$ .

$$\Delta E_{pol}(R) - \text{поляризационная поправка.}$$

Усложнение модели и переход от приближения эффективной массы к кр-методу (методу Кинга) необходимо для точного описания дырочных уровней в валентной зоне, а также непараболичности зоны проводимости. Для адекватного описания энергетических уровней в режиме сильного ограничения классический однозонный метод эффективной массы оказывается неприменим. Под воздействием сильного пространственного потенциала энергия квантования электрона резко возрастает, «заталкивая» его глубоко в зону проводимости, где закон дисперсии отклоняется от параболического, а эффективная масса начинает зависеть от энергии. Кроме того, состояния электронов и дырок начинают активно взаимодействовать между собой.

Для решения этих проблем в объемном полупроводнике зонная структура вблизи экстремумов ищется с помощью оператора возмущения

$$\hat{H}' = \frac{\hbar}{m_0} k \cdot \hat{p}$$

При переходе к квантовой точке волновой вектор  $k$  перестает быть квантовым числом из-за потери трансляционной симметрии. В рамках приближения огибающих функций вектор  $k$  заменяется на оператор дифференцирования:

$$k \rightarrow -i\nabla$$

Через матричный элемент импульса Кейна  $P = \frac{\hbar}{m_0} \langle S | p_x | X \rangle$  модель автоматически учитывает непараболичность (рост эффективной массы

электрона при уменьшении  $R$ ) и смешивание четности волновых функций (примесь дырочных состояний в электронных волновых функциях).

Зонное описание полупроводниковых квантовых точек (КТ) в континуальном подходе базируется на ряде физических допущений и критериев применимости макроскопических параметров к наносистемам:

### 1. Приближение огибающей функции.

В основе формализма лежит метод огибающих функций, разделяющий полную волновую функцию носителя заряда  $\Psi(\mathbf{r})$  на два пространственных масштаба:

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_v F_v(\mathbf{r}) u_{v,0}(\mathbf{r})$$

где  $u_{v,0}(\mathbf{r})$  — быстроосциллирующие блоховские функции центра зоны Бриллюэна ( $k = 0$ ),

$F_v(\mathbf{r})$  — макроскопические огибающие функции, плавно меняющиеся на масштабе КТ.

Метод применим при условии  $a_0 \ll R$  (где  $a_0$  — постоянная решетки,  $R$  — радиус КТ), что позволяет использовать зонные параметры объемного полупроводника ( $E_g$ , константы Кейна и Латтинжера).

### 2. Режим сильного квантового ограничения.

Эффективность пространственного ограничения определяется соотношением радиуса КТ и Боровского радиуса экситона ( $a_B$ ):

$$a_B = \frac{k\hbar^2}{e^2} \left( \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right)$$

В режиме сильного ограничения ( $R \ll a_B$ ) кинетическая энергия квантования электрона ( $\sim 1/m_e^* R^2$ ) и дырки ( $\sim 1/m_h^* R^2$ ) существенно превышает энергию их кулоновского притяжения ( $\sim 1/\kappa R$ ). Это позволяет в базовом приближении пренебречь кулоновским взаимодействием и рассматривать спектры электрона и дырки независимо, вводя Кулон позже, как малую поправку по теории возмущений.

### 3. Многозонный 8-зонный гамильтониан Кейна

Для строгого учета этих эффектов в рамках метода огибающих функций используется 8-зонный гамильтониан Кейна. В его базис одновременно включаются 8 состояний (с учетом спина), формирующих край оптической щели полупроводника:

- Два состояния зоны проводимости (s-тип, симметрия  $\Gamma_6$ );
- Четыре состояния четырехугольно вырожденной валентной зоны тяжелых и легких дырок (p-тип, симметрия  $\Gamma_8$ );
- Два состояния спин-орбитально отщепленной валентной зоны (p-тип, симметрия  $\Gamma_7$ ) [7,11–13].

На рисунке 3 представлено сравнение энергетических уровней в приближении эффективной массы и кр-методе.

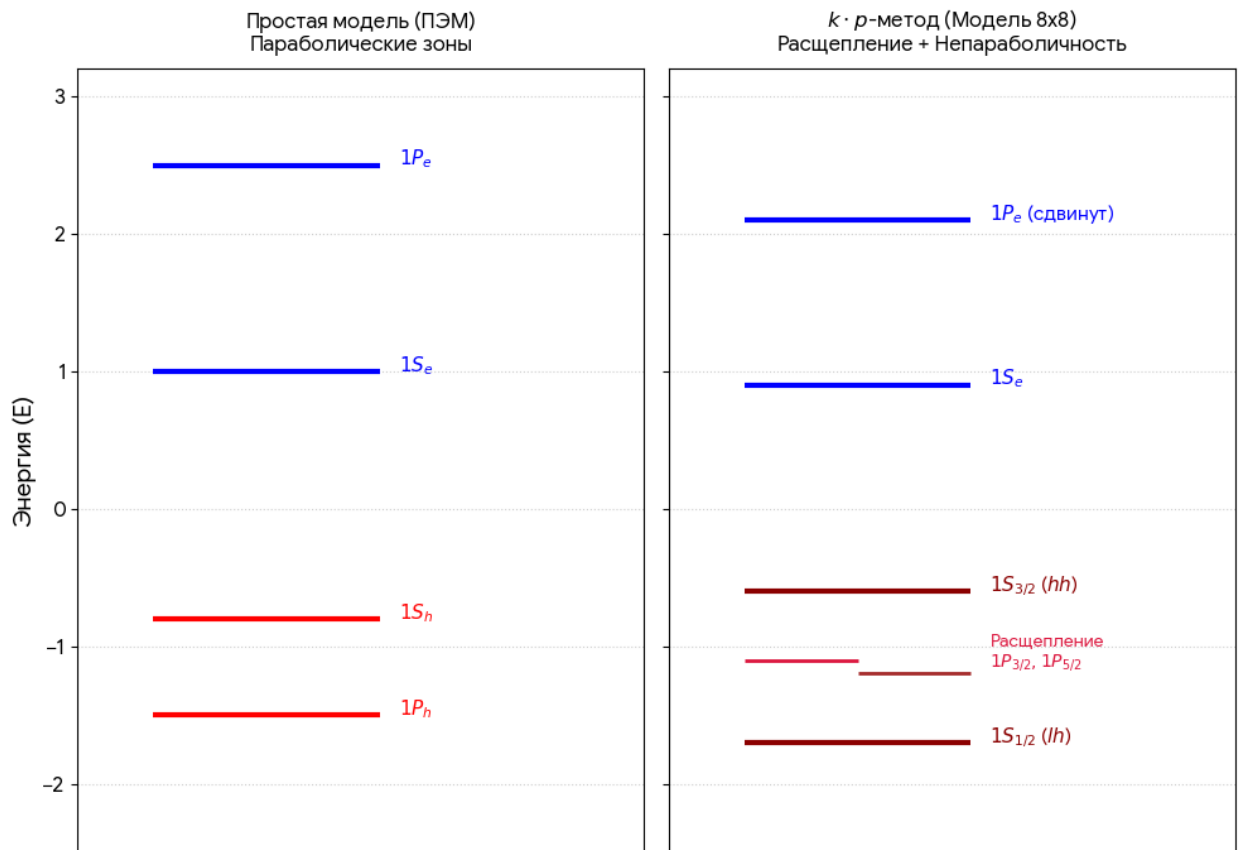


Рисунок 3 – Сравнение схемы электронных уровней КТ в ПЭМ и методу кр

Данная визуализация демонстрирует качественное отличие уровней энергии, рассчитанных по простому ПЭМ (приближению эффективной массы) и по многозонному кр -методу:

- В зоне проводимости из-за непараболичности (модель Кейна) уровни высокой энергии (1P, 1D) в k $\rho$ -расчете оказываются заметно ниже, так как эффективная масса электрона возрастает с энергией.
- В валентной зоне вместо одной простой лестницы уровней возникает сильное расщепление состояний из-за перемешивания тяжелых (hh) и легких (lh) дырок по гамильтониану Латтинджера-Кона [12–15].

- 

### 1.1.2 Сильная связь

Метод сильной связи (Tight-Binding Approximation) — это атомистический подход расчёта электронной структуры КТ, который использует базис, состоящий из волновых функций изолированных атомов [16,17]. При таком подходе в отличие от методов, описанных выше, КТ рассматриваются не как абстрактная потенциальная яма, а вещество, состоящее из атомов и их орбиталей, перекрывающихся в кристаллической решетке. КТ моделируется через перекрытие орбиталей соседних атомов.

В методе сильной связи расчет ведется для КТ, состоящей из конечного числа атомов (от сотен до десятков тысяч). Результаты такого расчёта демонстрируют как с ростом радиуса КТ (или числа атомов) уровни сгущаются, превращаясь в сплошные зоны, а в очень малых точках (<3 нм) ведут себя строго индивидуально [18,19].

На рисунке 4 приведена схема энергетических уровней, полученная методом сильной связи. По схеме видно, что в отличие от моделей, описанных выше, расщепление уровней в методе сильной связи заметно выше. Во-первых, наблюдается расщепление электронного Р-уровня. Метод сильной связи показывает, что в реальной КТ расстояния между атомами вдоль разных осей могут минимально отличаться из-за поверхностной релаксации. Это мгновенно разносит уровни  $P_x$ ,  $P_y$ ,  $P_z$  по энергии. Во-вторых, наблюдается мультиплетное расщепление дырочных уровней, которое также связано с тем, что волновые функции дырок строятся из р-орбиталей атомов, которые крайне чувствительны к локальным нарушениям симметрии нанокристалла [20].

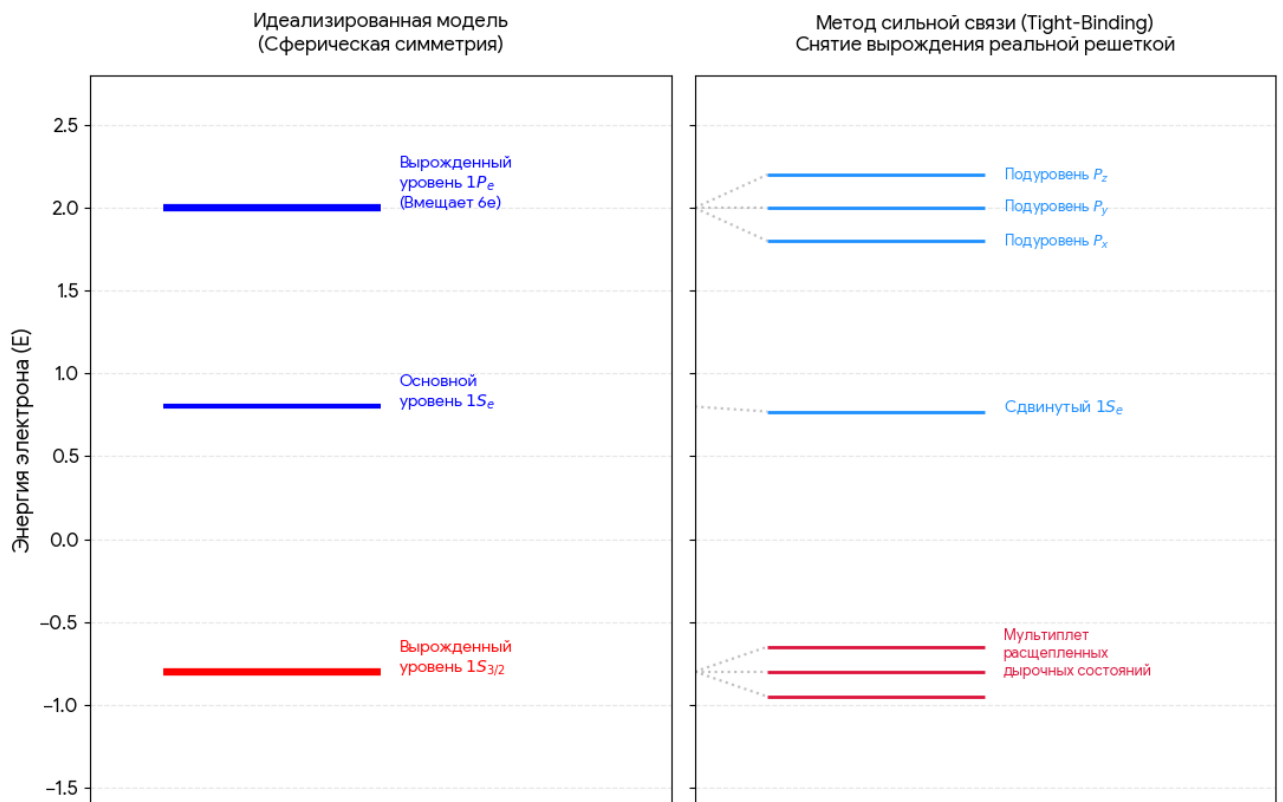


Рисунок 4 – Схем расщепления энергетических уровней в квантовых точках, полученных методом сильной связи

### 1.1.3 Псевдопотенциал

Другим атомистическим подходом является метод эмпирического псевдопотенциала (Empirical Pseudopotential Method, EPM). В отличие от метода сильной связи, который оперирует только перекрытием локализованных атомных орбит, метод псевдопотенциала заменяет резкий кулоновский потенциал ядер и внутренних электронов на сглаженный псевдопотенциал. Валентные электроны при этом описываются набором плоских волн.

Главная особенность энергетических уровней в методе EPM — прецизионно точный учет формы реальной квантовой точки, анизотропии подрешеток и эффектов многодолинности (интерференции долин кристалла). Ниже представлена точная сравнительная схема, демонстрирующая устройство уровней в методе псевдопотенциала.

Расчет энергии связи экситона  $E_g$  в методе эмпирического псевдопотенциала (EPM) — это многошаговая квантовомеханическая

процедура, которая кардинально точнее простых континуальных моделей (вроде ПЭМ). В то время как классическое приближение эффективной массы грубо завышает кулоновское притяжение почти на 40%, метод EPM, разработанный в трудах Алекса Зунгера и Лин-Ванг Ванга, учитывает реальную микроскопическую форму волновых функций и поляризацию среды. Процесс вычисления энергии связи экситона в EPM строится по следующему алгоритму:

1. Расчет одночастичных состояний (EPM);
2. Расчет прямого Кулоновского интеграла ( $J_e, h$ );
3. Учет обменного взаимодействия ( $K_e, h$ )).

На рисунке 5 представлено сравнение энергетических уровней, рассчитанных методом приближения эффективной массы и методом эмпирического псевдопотенциала.

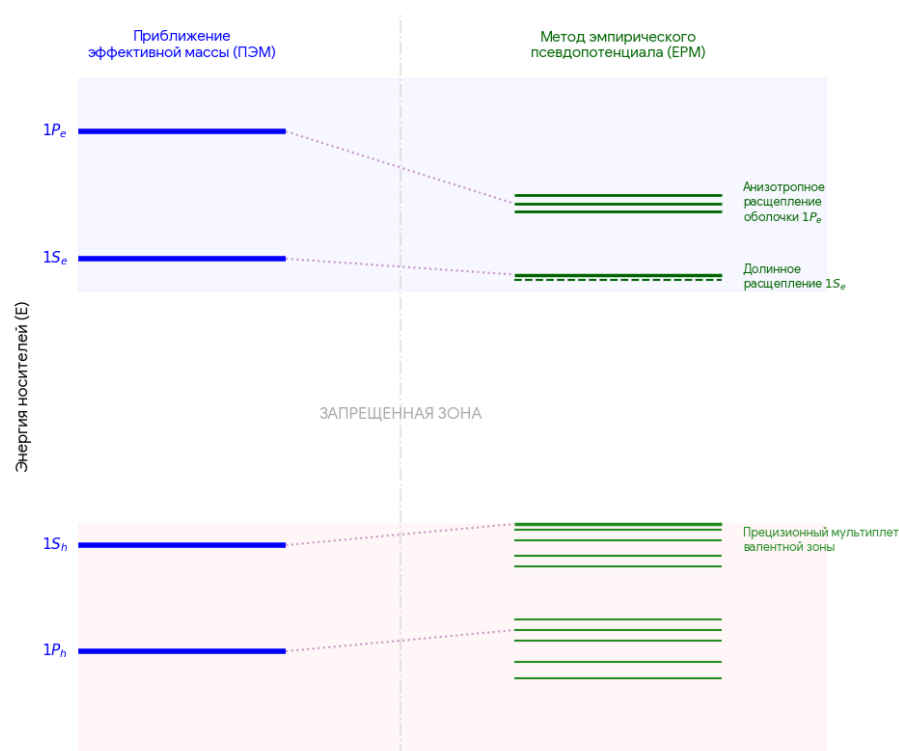


Рисунок 5 – Сравнение схем энергетических уровней, полученных методами приближения эффективной массы и эмпирического потенциала

Главная особенность энергетических уровней в методе ЕРМ — прецизионно точный учет формы реальной квантовой точки, анизотропии подрешеток и эффектов многодолинности (интерференции долин кристалла).

В отличие от метода сильной связи, где грубый обрыв кристаллической решетки рождает ложные уровни-ловушки (если их не закрыть водородом), потенциалы в ЕРМ плавно затухают на границе. Это позволяет рассчитывать «чистые» уровни квантования без вычислительных артефактов на поверхности.

ЕРМ видит разницу между идеальной математической сферой и реальной огранкой нанокристалла (например, формой усеченного октаэдра). Из-за этого вырождение уровней 1Pe, 1De снимается строго в соответствии с точечной группой симметрии кристалла [21–24].

## **1.2 Спектроскопия накачки-зондирования**

Исследование фотоиндуцированных процессов в конденсированных средах и молекулярных структурах на временах от десятков фемтосекунд до единиц наносекунд требует применения методов, чье временное разрешение превосходит быстродействие стандартной полупроводниковой электроники. Традиционные оптоэлектронные детекторы ограничены постоянной времени RC-цепей и временем пролета носителей заряда, что задает нижний предел регистрации порядка нескольких пикосекунд. Для обхода этого фундаментального ограничения в современной фемтофизике применяется метод спектроскопии накачки-зондирования (англ. pump-probe spectroscopy), в котором временное разрешение определяется исключительно длительностью используемых лазерных импульсов [25–29].

Принцип метода основан на концепции оптической задержки. Лазерный импульс субпикосекундной длительности разделяется светоделительной пластиной на два канала в пространственно-временном соотношении энергий:

- Импульс накачки (pump) обладает высокой плотностью энергии и переводит исследуемую систему из основного квантового состояния в термодинамически неравновесное (возбужденное) состояние.

- Импульс зондирования (probe) является контролируемым возмущением малой интенсивности и используется для регистрации наведенных изменений оптических свойств образца.

Временная задержка  $\Delta t$  между импульсами задается оптическим путем, регулируемым с помощью прецизионного линейного транслятора (линии задержки) в одном из плеч интерферометра. Взаимосвязь между геометрическим смещением зеркала каретки  $\Delta x$  и временным сдвигом  $\Delta t$  в вакууме или воздухе выражается соотношением:

$$\Delta t = \frac{2\Delta x}{c}$$

где  $c$  — скорость света, а коэффициент 2 учитывает двойной проход излучения (туда и обратно) через подвижный отражатель.

Смещение каретки на  $\Delta x = 1.5 \text{ мкм}$  эквивалентно временной задержке в 10 фс, что позволяет дискретизировать кинетику процессов с высокой точностью.

Экспериментально регистрируемой величиной в методе является дифференциальный сигнал поглощения  $\Delta A$ , пропускания ( $\Delta T/T$ ) или отражения ( $\Delta R/R$ ). В случае тонких пленок и растворов наиболее информативным параметром выступает наведенное оптическое поглощение (переходное поглощение), определяемое как:

$$\Delta A(\lambda, t) = A(\lambda, t) - A_0(\lambda)$$

где  $A_0(\lambda)$  — поглощение образца без импульса накачки,  $A(\lambda, t)$  — поглощение образца спустя время  $t$  после импульса накачки.

В зависимости от электронной структуры исследуемого объекта и спектрального диапазона импульса зондирования, в формировании сигнала  $\Delta A$  доминируют три ключевых квантовомеханических процесса (рисунок 6) [25–38]:

- Обесцвечивание основного состояния (Ground State Bleaching, GSB): при воздействии импульса накачки часть электронов переходит на вышележащие уровни, уменьшая заселенность основного состояния. Зондирующий импульс, спектр которого перекрывается с полосой линейного поглощения, испытывает меньшее ослабление. Это приводит к формированию отрицательного сигнала

( $\Delta A < 0$ ). Скорость затухания данного сигнала напрямую отражает время жизни полной популяции возбужденных состояний и скорость их рекомбинации в основное состояние.

- Стимулированное излучение (Stimulated Emission, SE): если зондирующий фотон попадает в резонанс с радиационным переходом из локализованного возбужденного состояния в основное, происходит вынужденная эмиссия фотона, когерентного зондирующему лучу. Интенсивность прошедшего через образец света возрастает, что также регистрируется как отрицательный дифференциальный вклад ( $\Delta A < 0$ ). Спектральный профиль SE топологически повторяет спектр флуоресценции среды, а его кинетика несет информацию о внутримолекулярной колебательной релаксации (солватационном сдвиге) [28].
- Поглощение из возбужденного состояния (Excited State Absorption, ESA): Электроны, уже находящиеся на квазистационарных или метастабильных уровнях после акта накачки, способны поглощать кванты зондирующего излучения, переходя в более высоколежащие состояния непрерывного спектра (зонную проводимость или высшие синглетные/триплетные уровни). Данный процесс характеризуется ростом оптической плотности и дает положительный вклад в дифференциальный спектр ( $\Delta A > 0$ ). Анализ ESA критически важен для идентификации промежуточных продуктов, таких как свободные носители заряда, поляроны, триплетные экситоны или радикалы.

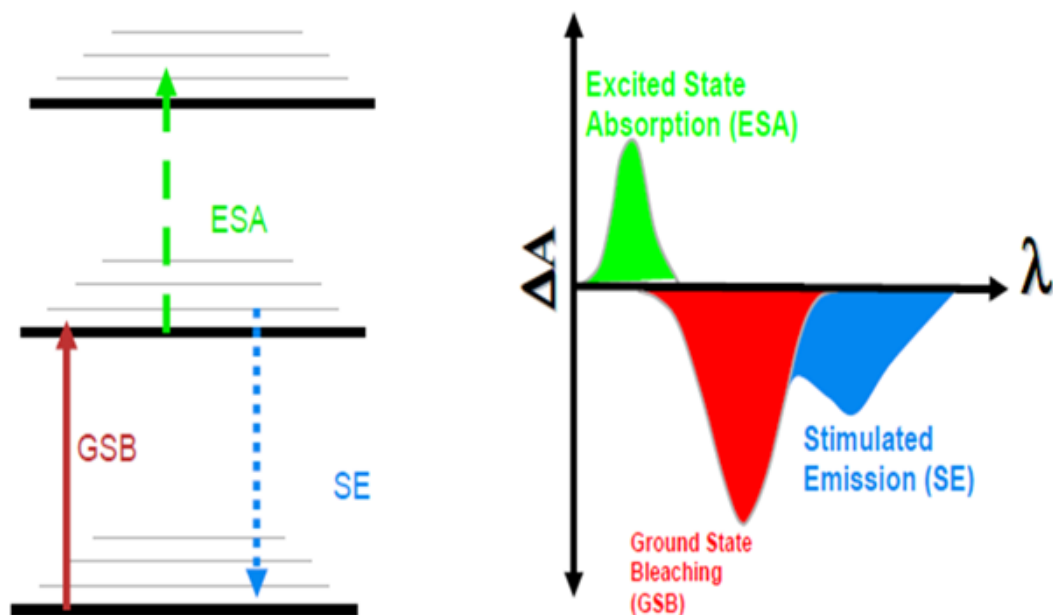


Рисунок 6 – Основные типы сигналов в спектроскопии накачки-зондирования ( $\Delta T/T$ ). Показаны процессы обесцвечивания основного состояния (GSB, общее для связанных мод, включая поляритоны), стимулированного излучения (SE, спектрально идентичное фотолюминесценции ярких состояний) и фотоиндуцированного поглощения (ESA). Профиль ESA уникален для каждого возбужденного состояния и служит «отпечатком пальца» присутствующих в системе частиц.

Для извлечения физических констант (времен жизни интермедиатов, скоростей рассеяния энергии) регистрируемые временные треки  $\Delta A(t)$  подвергаются процедуре математической аппроксимации. Реальный измеряемый сигнал  $S(t)$  не является чистым откликом среды  $R(t)$ , а представляет собой математическую свертку функции отклика с аппаратной функцией установки (профилем кросс-корреляции импульсов накачки и зондирования)[25].

$$S(t) = \int_{-\infty}^{\infty} I_{cross}(\tau) R(t - \tau) d\tau$$

Функция кросс-корреляции  $I_{cross}(\tau)$  обычно описывается распределением Гаусса:

$$I_{cross}(\tau) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{\tau^2}{2\sigma^2}\right)$$

где параметр  $\sigma$  связан с полной шириной на полувысоте (FWHM) соотношением  $FWHM = 2\sqrt{2\ln 2}\sigma \approx 2.355\sigma$ .

Величина FWHM определяет предельное временное разрешение эксперимента: процессы, протекающие существенно быстрее FWHM, уширяются аппаратной функцией и требуют процедуры деконволюции для корректной оценки их параметров.

Истинный релаксационный отклик системы  $R(t)$  после мгновенного дельта-образного возбуждения моделируется суммой затухающих экспоненциальных функций, помноженных на функцию Хевисайда  $\theta(t)$ , отвечающую за причинно-следственную связь (сигнал равен нулю при  $t < 0$ ):

$$R(t) = \theta(t) \sum_{i=1}^N A_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right)$$

где  $A_i$  — амплитудный вклад (весовой коэффициент) компоненты,  $\tau_i$  — характеристическое время релаксации конкретного микроскопического процесса (например, время электрон-фононного рассеяния, время интеркомбинационной конверсии или время диффузии экситонов).

### 1.3 Мультиэкситонные состояния в полупроводниковых нанокристаллах

#### 1.3.1 Мультиэкситонный сдвиг

В полупроводниковых наноструктурах (квантовых точках, нанопластинах, нанопроволоках и тонких пленках галогенидных перовскитов) при высоких плотностях оптической накачки в одном пространственном или конфигурационном объеме рождается несколько электрон-дырочных пар [39,40]. Взаимодействие между ними в условиях сильного квантового ограничения приводит к снятию кулоновского вырождения и формированию

мультиэкситонных комплексов: биэкситонов, триэкситонов и экситонных молекул. Метод спектроскопии накачки-зондирования (*pump-probe*) выступает ключевым инструментом для характеристики их энергетического спектра, сечений поглощения и кинетики нелинейного распада [41,42].

В квантовой точке кулоновское взаимодействие между носителями заряда перестает быть слабым возмущением. Энергия мультиэкситонного состояния не является простой суммой энергий одиночных экситонов. Из-за пространственного сжатия возникает сдвиг энергии, называемый энергией связи биэкситона  $\Delta E_{xx}$ :

$$\Delta E_{xx} = 2E_x - E_{xx}$$

где  $E_x$  – энергия одиночного экситона,

$E_{xx}$  – энергия биэкситонного состояния [42–44].

Положительная энергия связи ( $\Delta E_{xx} > 0$ ) означает кулоновское притяжение (связанное состояние). Наблюдается в большинстве стандартных КТ (например, CdSe), где экситоны локализованы в одном пространственном объеме.

Отрицательная энергия связи ( $\Delta E_{xx} < 0$ ) означает кулоновское отталкивание. Характерно для наноструктур с разделением зарядов (например, гетероструктур II рода CdS/ZnSe), где электроны и дырки пространственно разнесены в ядро и оболочку [45–47].

Эффект биэкситонного взаимодействия на спектрах переходного поглощения проявляется появлением S-образного сигнала (рисунок 7).

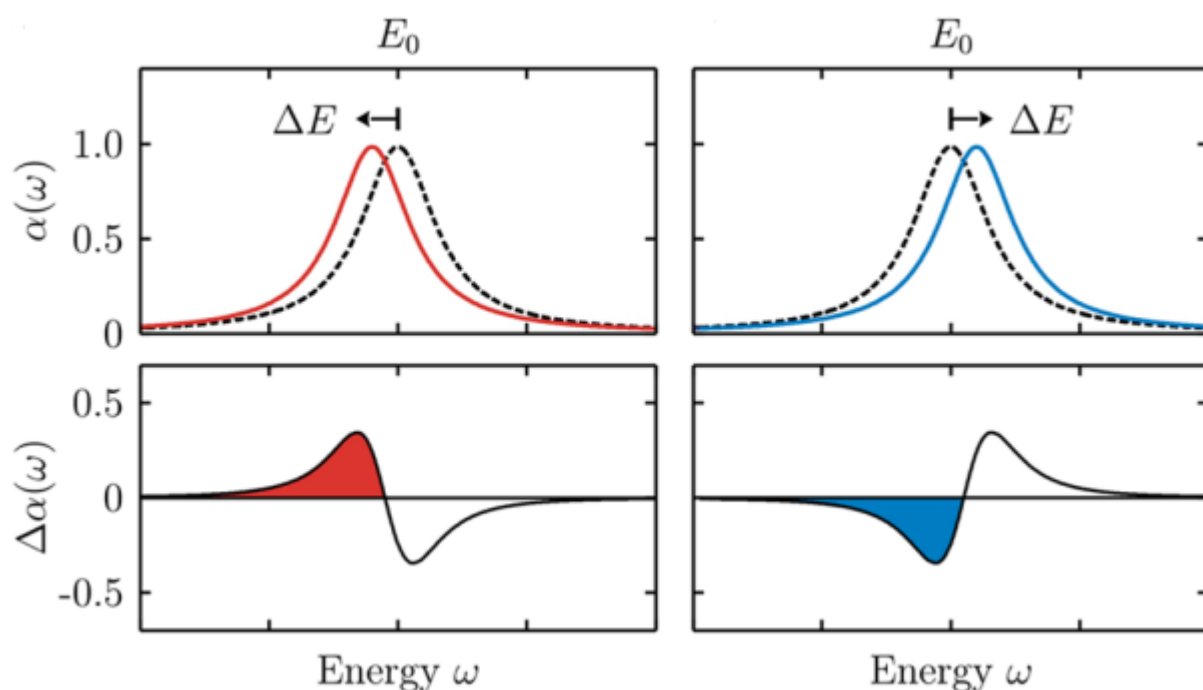


Рисунок 7 – Влияние биэкситонного взаимодействия на спектры переходного поглощения [48]

Из-за суперпозиции выцветания основного перехода и наведенного биэкситонного поглощения на разностном спектре возникает характерная асимметричная инвертированная производная. Форма этого сигнала зависит от энергии связи биэкситонного взаимодействия. На частоте  $\omega_0$ , которая соответствует энергии краевого экситона  $E_0$ , наблюдается глубокий отрицательный провал (сигнал GSB), связанный с заселенностью основного состояния. Рядом с ним (левее при  $\Delta E_{xx} < 0$ ) формируется индуцированный положительный пик. Расстояние между минимумом и максимумом этой структуры напрямую связано с величиной энергии связи биэкситона  $\Delta E_{xx}$ ) [49–51].

### 1.3.2 Оже-процессы

Основная физическая особенность мультиэкситонов в нанокристаллах — их экстремально короткое время жизни, обусловленное безызлучательной Оже-рекомбинацией.

В макроскопических кристаллах Оже-процессы требуют одновременного выполнения законов сохранения энергии и импульса, что накладывает жесткие ограничения и делает этот процесс неэффективным при низких плотностях возбуждения. В квантовых точках строгий закон сохранения импульса нарушается из-за жестких пространственных границ (граничный потенциал КТ обеспечивает необходимый импульс) [52]. При этом сжатие носителей заряда в малом объеме КТ (менее экситонного радиуса Бора) приводит к колоссальному увеличению межэлектронного кулоновского взаимодействия [53].

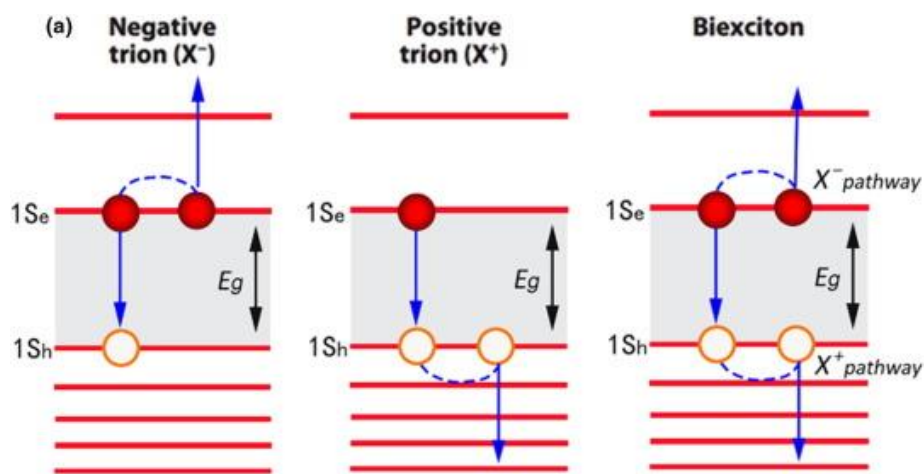


Рисунок 8 – Схема Оже-рекомбинации отрицательного триона, положительного триона и биэкситона [54].

В таких условиях возможны три механизма взаимодействия зарядов, приводящие к рекомбинации экситонов: рекомбинация негативного триона, рекомбинация позитивного триона и биэкситонная рекомбинация.

Негативный трион формируется в КТ, имеющей избыточный электронный заряд (например, за счет автолегирования или фотоиндукции). Состояние состоит из двух электронов и одной дырки ( $2e^- + 1h^+$ ). Два электрона находятся на низшем уровне квантования  $1S_e$ . Один из электронов рекомбинирует с дыркой  $1S_h$ . Выделившаяся энергия не излучается, а полностью передается второму (соседнему) электрону. «Горячий» электрон выбрасывается на высокие уровни

квантования зоны проводимости КТ или полностью покидает точку (вылетает в матрицу/оболочку), оставляя КТ пустой и временно неактивной.

Позитивный трион возникает при наличии в КТ избыточного положительного заряда. Состояние включает в себя один электрон и две дырки ( $1e^- + 2h^+$ ). Электрон с уровня  $1S_e$  рекомбинирует с одной из дырок, находящихся на уровне  $1S_h$ . Выделившаяся энергия передается второй дырке. «Горячая» дырка нагревается глубоко в валентную зону. Из-за высокой плотности состояний в валентной зоне дырка затем быстро релаксирует обратно на уровень  $1S_h$  с испусканием фононов.

Биекситон – это нейтральный комплекс, состоящий из двух электронов и двух дырок ( $2e^- + 2h^+$ ), который образуется при интенсивном оптическом или электрическом возбуждении КТ. В биекситоне одновременно возможны два конкурирующих Оже-канала:

Канал  $eeh$ : рекомбинирует пара электрон-дырка, энергия уносится вторым электроном.

Канал  $ehh$ : рекомбинирует пара электрон-дырка, энергия уносится второй дыркой.

Один экситон аннигилирует безызлучательно, а КТ переходит в возбужденное одноэкситонное состояние X, несущее «горячий» носитель. Время жизни биекситона является наименьшим среди всех комплексов [54–57].

Скорость Оже-рекомбинации биекситонов ( $\tau_{Auger}^{-1}$ ) обратно пропорциональна объему нанокристалла (V) [52,58]:

$$\tau_{Auger}^{-1} \propto V \propto R^3$$

Для типичных КТ диаметром 2–5 нм время жизни биекситона составляет от 10 до 100 пикосекунд. Это на три порядка быстрее, чем время излучательной рекомбинации одиночного экситона (~10–20 наносекунд). Из-за этого квантовый выход излучения мультиэкситонов в стандартных КТ крайне мал.

В спектрах pump-probe кинетика краевого экситона (переход  $1S_e - 1S_h$ ) при включении Оже-рекомбинации претерпевает кардинальные изменения. На уровне  $1S_e$  могут находиться максимум два электрона (со спинами вверх и вниз).

Когда накачка создает биэкситон, уровень полностью заполняется, и сигнал  $\Delta A$  достигает своего теоретического максимума. Дальнейшее увеличение энергии импульса накачки (рождение большего числа экситонов) почти не увеличивает амплитуду сигнала в момент  $t=0$ , так как новые электроны вынуждены занимать более высокие энергетические уровни (например,  $1P_e$ ) [59]. При этом на сверхмалых временах задержки (от сотен фемтосекунд до десятков пикосекунд) появляется выраженный быстрый компонент спада, скорость которой нарастает с увеличением энергии импульса накачки (пример продемонстрирован на рис. 9) [60].

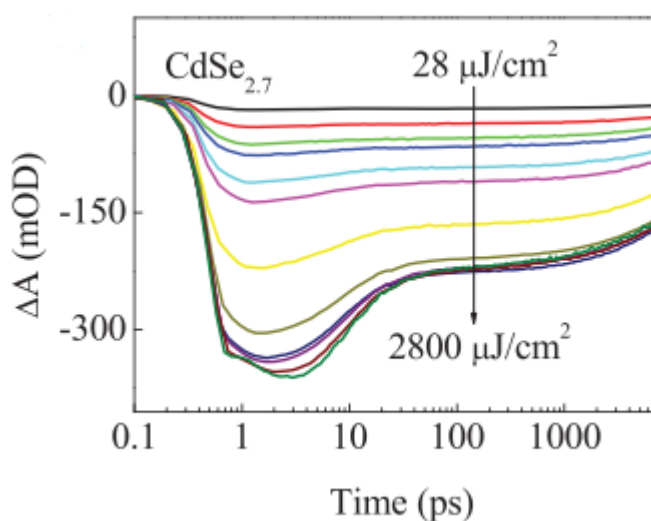


Рисунок 9 – Кинетика краевого экситона КТ CdSe при различных плотностях мощности возбуждения [60]

Сверхбыстрый Оже-распад выступает главным паразитным фактором, ограничивающим применение коллоидных КТ в качестве активных сред для оптических усилителей и лазеров, поскольку он эффективно уничтожает инверсную населенность уровней. Для преодоления этого ограничения применяется инженерия волновых функций в гетероструктурных квантовых точках типа «ядро/оболочка» (core/shell). Наращивание «гигантских» или градиентных оболочек (например, CdSe/CdS) позволяет сгладить резкий потенциальный барьер на границе раздела сред и пространственно разделить электроны и дырки. Экспериментально доказано, что такая перестройка

интерфейсов замедляет Оже-рекомбинацию на несколько порядков, существенно снижая порог лазерной генерации нанокристаллов [61,62].

#### 1.4 Стохастическая модель для описания динамики носителей заряда

Полупроводниковые квантовые точки (КТ) представляют собой открытые квантовые системы, свойства которых во многом определяются интенсивным взаимодействием дискретных электронных состояний с непрерывным спектром окружения (термостатом). Для строгого описания квантовой диссипации и процессов дефазировки традиционно применяется кинетическое уравнение Ландсберга-Маркова или управляющее уравнение в форме Линдблада для матрицы плотности  $\rho(t)$ :

$$\frac{d\rho(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar} [H_s, \rho(t)] + \sum_k \left( L_k \rho(t) L_k^\dagger - \frac{1}{2} \{ L_k^\dagger L_k, \rho(t) \} \right)$$

где гамильтониан  $H_s$  задает энергетический спектр изолированной КТ, операторы коллапса  $L_k$  моделируют стохастические каналы релаксации (спонтанное излучение, безызлучательные переходы) и чистую дефазировку за счет рассеяния на фононах.

При переходе к полуклассическому описанию флуктуаций заселенностей уровней квантовое уравнение сводится к системе стохастических дифференциальных уравнений Ланжевена с дельта-коррелированным гауссовым белым шумом.

Исторически концепция стохастического описания кинетики в ограниченных наноразмерных геометриях развивалась в рамках физической химии наносистем. Важным этапом стало математическое описание процессов тушения электронного возбуждения в микроэмульсиях, мицеллах и везикулах. В работе В. А. Надточенко и И. В. Рубцова [63] был предложен строгий стохастический подход к анализу кинетики дезактивации триплетных состояний (на примере феофитина в липосомах). Авторы продемонстрировали, что в условиях жесткого пространственного ограничения классическая макроскопическая химическая кинетика становится неприменимой. Вместо

этого необходимо использовать статистические ансамбли, где распределение числа тушителей по нанообъемам подчиняется пуассоновскому закону. Модель Надточенко-Рубцова успешно описала стохастическую диффузию реагентов и флуктуации локальных концентраций, заложив математический базис для кинетических моделей, применяемых сегодня в нанoeлектронике. Дальнейшее развитие этих идей в применении к полупроводниковым наноструктурам нашло отражение в работах А. В. Барзыкина и М. Тачии [64]. В отличие от молекулярных систем, кинетика переходов в единичной квантовой точке осложнена квантово-размерными эффектами и малым числом свободных квазичастиц, что делает флуктуационный характер динамики еще более выраженным. Модель Барзыкина-Тачии базируется на следующих ключевых положениях:

- Дискретность флуктуаций заселенности. Процессы генерации, рекомбинации и захвата носителей на ловушки рассматриваются как случайные марковские или немарковские перескоки между дискретными состояниями системы.
- Учет многочастичных эффектов. В стохастических уравнениях баланса учитывается безызлучательная Оже-рекомбинация, скорость которой нелинейно зависит от мгновенного числа носителей в КТ.
- Влияние пространственной неоднородности. Авторы показали, как стохастический характер диффузии носителей к поверхности КТ или к границе раздела фаз определяет общую скорость тушения люминесценции, развивая концептуальные подходы, схожие с кинетикой в мицеллярных системах.

Отдельным важным аспектом стохастической динамики, рассмотренным в литературе, является феномен «мерцания» одиночных квантовых точек — случайное переключение интенсивности флуоресценции между излучающим («ON») и безызлучательным состояниями («OFF»).

Статистический анализ длительности этих состояний показывает, что процесс не описывается стандартной марковской кинетикой с одним

характеристическим временем. Вместо этого плотность вероятности времени ожидания  $\psi(t)$  подчиняется степенному закону:

$$\psi(t) \propto t^{-(1+a)}, \quad 0 < a < 1$$

В рамках моделей, проанализированных Барзыкиным и Тачией [64], это объясняется стохастическим захватом электрона на глубокие ловушки в окружающей матрице (процесс ионизации КТ) с последующим возвратом путем туннелирования или термоактивации. Распределение энергий активации ловушек или расстояний до них приводит к формированию субдиффузионного режима, описываемого в терминах непрерывных случайных блужданий. Переход КТ в состояние «OFF» при этом обусловлен резким увеличением скорости Оже-рекомбинации на избыточном заряде (трионе), что полностью подавляет радиационный канал.

Исследования флуктуаций задержанной фотолюминесценции в одиночных коллоидных КТ типа ядро/оболочка (CdSeS/ZnS) показали, что мерцание кинетики затухания напрямую связано с метастабильными дефектами на внутренней границе раздела фаз. Стохастическое моделирование подтвердило, что отсутствие выраженной экситонной компоненты в задержанном сигнале объясняется пикосекундными процессами Оже-захвата горячих носителей на мелкие ловушки.

## **1.5 Факторы влияющие на электронные состояния в КТ**

### **1.5.1 Влияние структуры**

Полупроводниковые КТ со структурой core-shell (ядро-оболочка) представляют собой трехмерно ограниченные наночастицы, классификация которых строится на основе взаимного расположения энергетических зон ядра и оболочки, геометрии слоев, а также толщины фаз. Данные параметры определяют пространственную локализацию электронов ( $e^-$ ) и дырок ( $h^+$ ), регулируя оптические и электронные свойства гетероструктур.

В зависимости от взаимного расположения краев зон проводимости и валентной зоны ядра и оболочки КТ классифицируются на четыре основных типа: тип I, обратный тип I, тип II и обратный тип II.

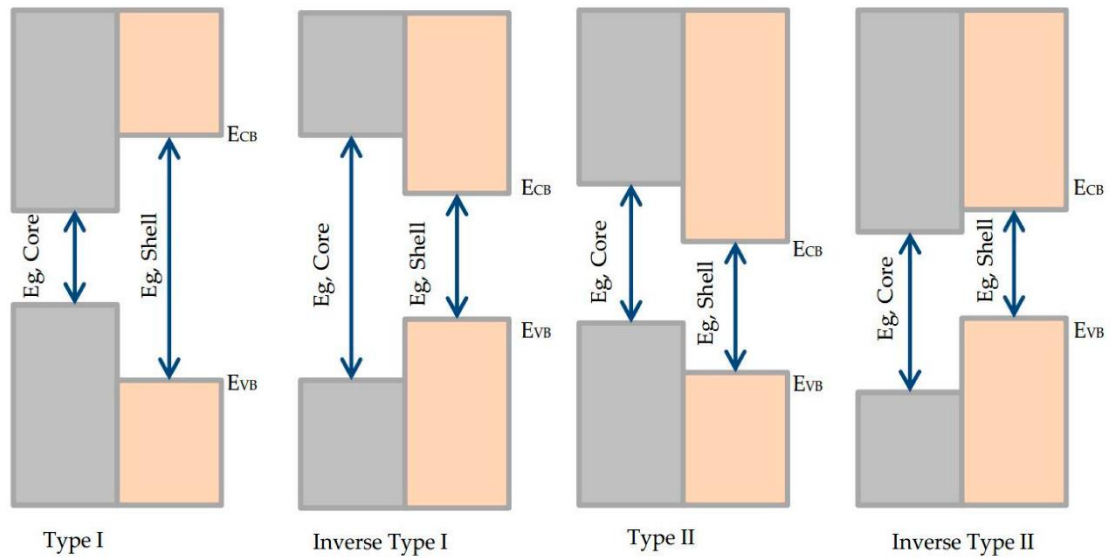


Рисунок 10 – Типы квантовых точек с ядром и оболочкой в зависимости от взаимного расположения валентной зоны и зоны проводимости ядра и оболочки [65]

В КТ типа I энергетический зазор ядра полностью находится внутри более широкой запрещенной зоны оболочки ( $E_g^{core} < E_g^{shell}$ ). Как электроны, так и дырки заперты внутри ядра полупроводника. Оболочка служит высоким потенциальным барьером. Высокая плотность заряда в малом объеме ядра стимулирует быструю безызлучательную Оже-рекомбинацию (десятки-сотни пикосекунд), что часто приводит к мерцанию (blinking) люминесценции при многоэкситонном возбуждении.

В КТ обратного типа I картина противоположная. Энергетический зазор ядра значительно превосходит ширину запрещенной зоны оболочки ( $E_g^{core} > E_g^{shell}$ ). вследствие этого электроны и дырки, образованные в ядре, быстро мигрируют из ядра на оболочку. Поскольку заряды находятся в оболочке, они физически близки к внешней поверхности квантовой точки. Это делает

динамику заряда чрезвычайно чувствительной к окружению: поверхностным дефектам, молекулам растворителя или лигандам.

В КТ типа II и инвертированного типа II главное различие заложено в энергетике валентной зоны и зоны проводимости. В классическом II типе взаимное смещение зон обеспечивает перенос электрона наружу (в оболочку), а дырки — внутрь (в ядро). В инвертированном II типе химический состав подобран так, что энергетические ступеньки направлены в противоположную сторону. В обоих типах структур происходит пространственное разделение зарядов. После возбуждения электроны быстро стекают в один полупроводник, а дырки — в другой. Электрон стремится туда, где ниже зона проводимости (в структуре II типа электрон стремится в оболочку, в инвертированном — в ядро). Дырка стремится туда, где выше валентная зона (в структуре II типа дырка стремится в ядро, в инвертированном — в оболочку). Такие структуры позволяют реализовывать пространственное разделение зарядов [65].

### 1.5.2 Влияние среды

Влияние растворителя на мультиэкситонные состояния в коллоидных квантовых точках (КТ) полупроводников группы II-VI (CdSe, CdS, ZnSe, CdTe) определяет их оптическую стабильность, время жизни и эффективность в приборах нанофотоники. Растворитель формирует внешнюю диэлектрическую среду и напрямую управляет энергетикой многочастичных состояний (биэкситонов, триэкситонов) за счет диэлектрического экранирования и динамической перестройки (реорганизации) своей структуры.

Влияние на энергию связи биэкситона ( $E_{xx}$ ).

Внутренняя диэлектрическая проницаемость ядер КТ II-VI ( $\epsilon \approx 6-10$ ) существенно превосходит проницаемость типичных неполярных сред ( $\epsilon \approx 2$  для гексана, толуола). Из-за этого силовые линии электрического поля, создаваемого квазичастицами, неохотно проникают во внешнюю среду, «выталкиваясь» обратно в объем КТ. Возникает сильный локальный диэлектрический конфайнмент. Он приводит к двум следствиям:

- Резко усиливается прямое кулоновское притяжение между электронами и дырками.
- Усиливается отталкивание между одноименными зарядами (электрон–электрон, дырка–дырка).

При переходе к сильнополярным растворителям (вода, метанол, ацетонитрил) диэлектрический баланс радикально меняется. Внешняя полярная среда мгновенно реагирует на флуктуации плотности заряда на границе КТ, создавая индуцированный поверхностный заряд, который экранирует внутренние кулоновские поля. Прямое притяжение между электроном и дыркой падает. В результате волновые функции квазичастиц «разбухают», их пространственное перекрытие уменьшается, что ведет к падению энергии связи  $E_{xx}$  вплоть до перехода биэкситонного состояния в слабосвязанный или антисвязанный (отталкивательный) режим ( $E_{xx} < 0$ ) [66].

На границе КТ/растворитель за счет разности диэлектрической проницаемости внутри и вне КТ возникает электростатический потенциал самодействия (изображения). Электрон и дырка взаимодействуют со своими собственными «изображениями» в поляризованной среде растворителя. В неполярных растворителях этот потенциал поджимает носители к центру ядра КТ, увеличивая плотность мультиэкситонных состояний. В полярных средах, напротив, потенциал изображений притягивает носители к поверхности КТ (в особенности дырки в CdSe, обладающие большей эффективной массой), пространственно разделяя электронный и дырочный компоненты биэкситона и минимизируя  $E_{xx}$ . [6].

### **Энергия реорганизации среды ( $\lambda_s$ ) при генерации мультиэкситонов**

Важнейшим термодинамическим фактором, фиксируемым в pump-probe экспериментах в виде динамического сдвига Стокса, является энергия реорганизации растворителя ( $\lambda_s$ ), описываемая в рамках классической теории Маркуса. Она представляет собой энергию, необходимую для перестройки ориентации диполей растворителя при мгновенном изменении зарядового состояния или распределения электронной плотности в КТ.

При переходе от одноэкситонного состояния к мультиэкситонному локальное электрическое поле на границе КТ резко усиливается или деформируется.

Энергия реорганизации растворителя рассчитывается через оптическую  $\epsilon_\infty$  и статическую  $\epsilon_0$  диэлектрические проницаемости среды [67]:

$$\lambda_s \propto \left( \frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right)$$

В высоко полярных средах величина  $\lambda_s$  максимальна. Это увеличивает активационный барьер для излучательных переходов и смещает систему в так называемую инвертированную область Маркуса, что способно изменять скорость переноса энергии или заряда из мультиэкситонного состояния на молекулы окружения [68]

Агрессивные растворители десорбируют поверхностные лиганды (например, олеиновую кислоту). Образующиеся оборванные связи (ловушки) взаимодействуют с реорганизующейся средой, увеличивая скорость неупругого рассеяния энергии мультиэкситонов в тепло [69,70].

## **2 Экспериментальные методы**

### **2.3 Синтез квантовых точек**

#### **2.3.1 Синтез КТ CdS**

Синтез квантовых точек CdS осуществляли по адаптированной методике [71]. Раствор серы (4,56 ммоль серы в 7,6 мл дибутилового эфира, ДБЭ) готовили при 140°C в атмосфере аргона. В трехгорлую колбу объемом 100 мл, оснащенную магнитной мешалкой, обратным холодильником и резиновой септой, вносили олеиновую кислоту (14,4 ммоль), CdO (4,8 ммоль) и ДБЭ (16,4 мл). Смесь дегазировали в вакууме при 50 °C в течение 20 мин, после чего нагревали в токе аргона. При достижении 240°C через септу шприцем вводили триотилфосфин (ТОФ, 4,56 ммоль). Температуру реакционной среды поднимали до 290°C, после чего аналогичным способом инжектировали подготовленный раствор серы и выдерживали смесь при перемешивании в течение 15 мин. После охлаждения системы до комнатной температуры нанокристаллы CdS осаждали добавлением этанола. Осадок отделяли и редиспергировали в гексане; процедуру очистки повторяли дважды. Нерастворимые агрегаты отделяли центрифугированием, получая прозрачную желтую жидкость. В результате было получено 16 мл базовой дисперсии КТ CdS в гексане с концентрацией 58 мг/мл, которую хранили в холодильнике. Рабочие растворы заданных концентраций готовили путем разбавления расчетного количества базового золя в необходимом объеме тетрагидрофурана (ТГФ).

#### **2.3.2 Синтез КТ CdSe**

Синтез частиц CdSe, стабилизированных триоктилфосфиноксидом (ТОРО), выполнен близко к методу [71] с модификациями, описанными в работе [72]. Исходный раствор прекурсора селена готовили растворением 0,79 г Se в смеси 8,65 мл 1-октадецена и 5,2 мл триоктилфосфина (ТОФ) в колбе объемом 20 мл при нагревании и постоянном перемешивании в атмосфере аргона. Для получения прекурсора кадмия в круглодонную колбу объемом 50 мл помещали 0,128 г CdO, 1,26 мл олеиновой кислоты и 12,7 мл 1-октадецена. Смесь выдерживали при 230 °C в токе аргона при перемешивании в течение примерно

30 мин до полного растворения оксида. Затем в реакционную систему последовательно вводили 2,5 г триоктилфосфиноксида (ТОФО) и 6 мл пентадекана. В полученный раствор прекурсора кадмия при 230 °С и непрерывном перемешивании в атмосфере аргона быстро инжектировали приготовленный раствор прекурсора Se. Кинетику роста нанокристаллов контролировали путем отбора аликвот реакционной смеси с интервалом в 2 мин, начиная с момента введения селена. Полученные образцы трижды промывали этанолом с последующим центрифугированием для осаждения твердой фазы. Очищенные осадки редиспергировали в циклогексане.

### **2.3.3 Синтез КТ ZnCdS**

Процедуру получения квантовых точек ZnCdS начинали с загрузки 1-октадецена в реакционную колбу. Систему дегазировали под вакуумом в течение 20 минут, после чего заполняли аргоном и нагревали до 240 °С. Чтобы предотвратить попадание атмосферного воздуха, в ходе всего синтеза поддерживали непрерывный ток инертного газа, сбрасываемого на выходе через пузырьковый счетчик. В разогретую до 240 °С среду через мембрану с помощью шприца последовательно и быстро инжектировали раствор серы, а также прекурсоры цинка и кадмия в 1-октадеcene. Для роста ядер температуру реакционной смеси снижали до 230 °С и выдерживали систему в данном режиме 30 минут. Последующее формирование оболочки проводили при 240 °С, циклически и поочередно добавляя эквимольные количества растворов серы и прекурсоров металлов порциями с интервалом в 10 минут.

### **2.3.4 Синтез КТ ZnCdS/ZnS**

В случае КТ ZnCdS/ZnCdS оболочка была сформирована из тех же прекурсоров, что и ядро. В случае синтеза оболочки ZnCdS/ZnS на втором этапе использовали прекурсоры олеата цинка и раствор серы в 1-октадеcene. Результаты определения элементного состава, среднего диаметра КТ (ZnCdS ( $7.7 \pm 1.1$ ) нм и ZnCdS/ZnS ( $6.9 \pm 1.0$ ) нм), а также их линейные спектральные свойства подробно изложены в работе [1]. Концентрация КТ, используемых в дальнейших исследованиях, составила 8 мг/мл.

### **2.3.5 Приготовление водной суспензии КТ**

Стабилизация КТ в воде осуществлялась с помощью сополимера 2-(метакрилоилокси)этилтриметиламмоний метилсульфата и стеарилметакрилата, 27кДа, который позволял перенести КТ из неполярного циклогексана в воду, как это описано ранее [73,74]. Диаметр КТ CdSe был оценен как 3.75 -3.95 нм с использованием длины волны первого экситона 565 нм (2.19 эВ) и 596 нм (2.08 эВ) в соответствии с [75,76].

### **2.4 Методы оптической спектроскопии**

Измерения спектров поглощения в УФ-видимой области проводили с помощью спектрофотометра ближнего инфракрасного диапазона UV-vis Shimadzu 3600. Эксперименты по фотолюминесценции (ФЛ) проводили на спектрофлуориметре Shimadzu RF-5301PC. Все оптические измерения проводились при комнатной температуре в условиях окружающей среды.

### **2.5 Раман**

Спектры комбинированного рассеивания регистрировали с помощью рамановского микроскопа-спектрометра Bruker Senterra (Германия). КТ наносили толстым слоем на стекло из фторида кальция и регистрировали при комнатной температуре.

### **2.6 Метод фемтосекундной спектроскопии накачки-зондирования (Pump-Probe)**

Описываемая установка разработана в лаборатории нанофотоники ФИЦ ХФ им. Н.Н. Семенова РАН (подробное описание приведено в [77] принципиальная схема — на рис. 11). В архитектуре экспериментальной установки выделяются три ключевых модуля: блок генерации фемтосекундного сигнала, оптический узел разделения на возбуждающий и зондирующий каналы, а также измерительный сектор (облучение образца, регистрация и первичная обработка данных).

Первичный фемтосекундный импульс формировался твердотельным титан-сапфировым лазером Spectra Physics «Tsunami» ( $\tau = 80$  фс,  $E = 0.8$  нДж,  $\lambda = 802$  нм,  $f = 80$  МГц с накачкой непрерывным диодным лазером Spectra Physics

«Millenia» ( $\lambda = 530$  нм,  $P = 4.65$  Вт). Средняя выходная мощность данной системы достигала  $\sim 1$  Вт, при энергии в импульсе порядка  $\sim 10$  нДж.

После усиления в регенеративном усилителе Spectra Physics «Spitfire» с накачкой излучением твердотельного импульсного лазера с диодной накачкой Spectra Physics «Evolution X» ( $P = 8$  Вт,  $\lambda = 527$  нм,  $f = 1$  КГц,  $\tau = 150$  нс) были получены фемтосекундные импульсы с параметрами:  $\tau = 85$  фс,  $E = 1200$  мкДж,  $\lambda = 805$  нм,  $f = 1$  КГц.

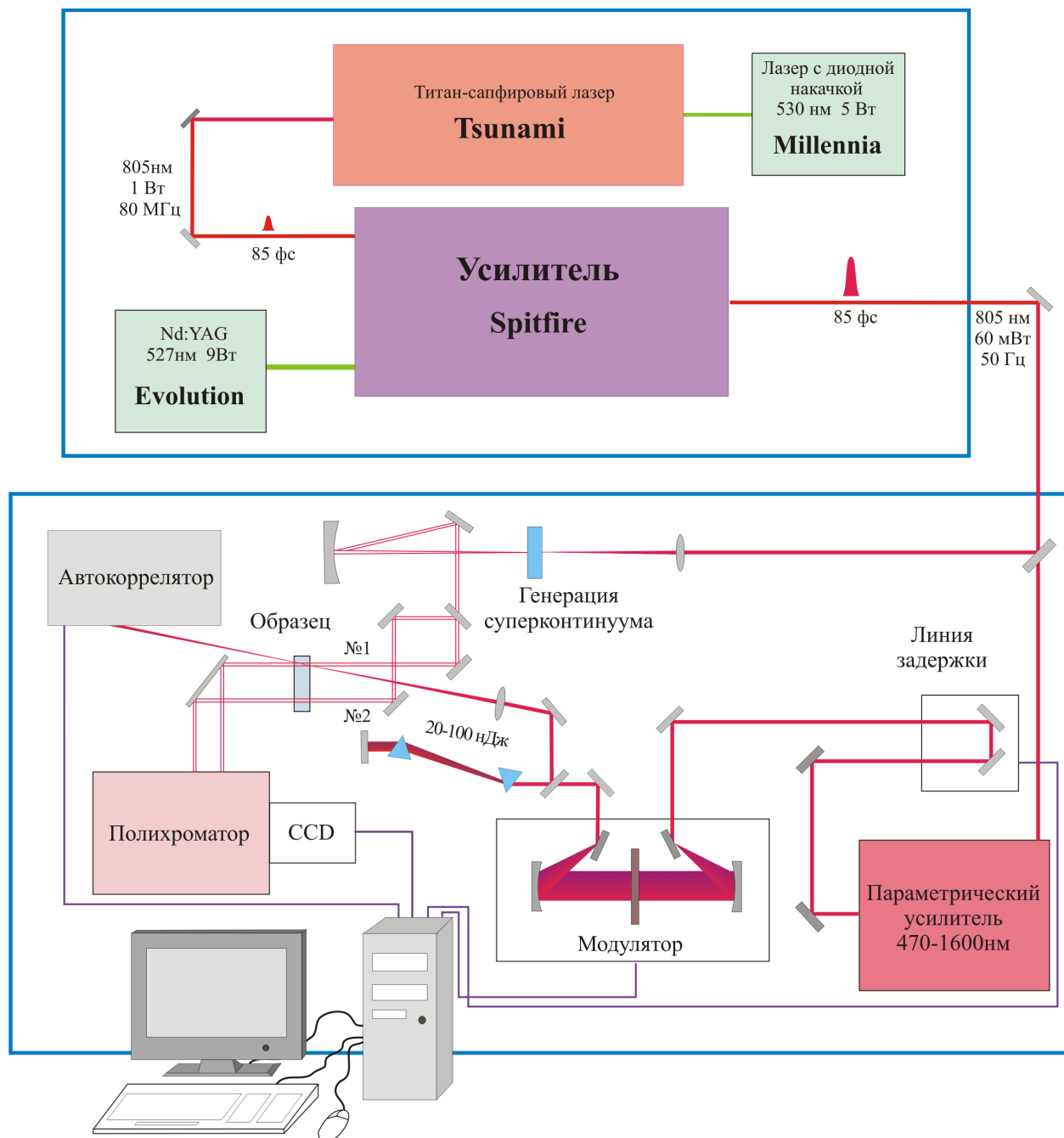


Рисунок 11 – Схема установки фемтосекундной спектроскопии накачки-зондирования

По выходе из усилителя была реализована схема возбуждение-зондирование. Импульс накачки формировали в неколлинеарном параметрическом усилителе света Clark MXR «NOPA», преобразованием импульса средней мощностью 400 мВт с несущей длиной волны 805 нм в импульс с длиной волны  $\lambda = 740$  нм и длительностью по полувысоте  $\tau = 25$  фс. Затем, по выходе из параметрического усилителя, пучок проходил через линию задержки, состоящую из точного полого ретрорефлектора, установленного на подвижной платформе и управляемой шаговым мотором.

Шаговый мотор управлялся от компьютера и обеспечивал минимальное перемещение (шаг) 0,5 мкм, отвечающее суммарной задержке 3,4 фс. Линия задержки определяла временную задержку между импульсом возбуждения и импульсом зондирования в ходе эксперимента.

Полученный таким образом возбуждающий импульс с заданной длиной волны, энергией, амплитудно-фазовыми характеристиками фокусировался в кювету с образцом, где пересекается с пучком зондирования №1 под небольшим углом ( $\sim 5-7^\circ$ ). Диаметр перетяжки в фокусе накачки составлял 200 мкм, а энергия возбуждения, которая направлялась на образец, как правило - 20-100 нДж. При этом, возбуждающий пучок мог перекрываться управляемым механическим затвором, установленным перед кюветой. Прошедший кювету импульс возбуждения (накачки) попадал в моноимпульсный автокоррелятор производства фирмы Avesta, с помощью которого измерялась длительность возбуждающего импульса.

Для изменения амплитудно-фазовых характеристик возбуждающего импульса, излучение пропусклось через амплитудно-фазовый модулятор на основе ЖК матрицы с 128 ячейками. После прохождения модулятора для компенсации набегающего чирпа, за счет оптических элементов и диспергирующих сред, пучок направлялся в призмный кварцевый компрессор, по выходе из которого проходит через аттенюатор, позволявший так же поворачивать поляризацию возбуждающего пучка на любой угол.

Пробный импульс формировали преобразованием импульса 805 нм  $\sim 0,5$ -2 мкДж в кювете с водой, где генерировался импульс суперконтинуума со спектральным диапазоном 400-1000 нм и полной энергией менее 10 нДж. Затем, пучок с помощью полупрозрачного зеркала делился на два пучка (№1 и №2) с примерно одинаковыми энергиями. Оба пучка фокусировались на кювету с образцом (диаметр перетяжки 120 мкм) с разном в кювете друг относительно друга 3-4 мм. Пучок №2 служил для того, чтобы при регистрации сигнала избавиться от аппаратной функции, а другой, пучок №1, являлся зондирующим и пересекался с возбуждающим в образце. Регистрация сигналов осуществлялась с помощью полихроматора «Acton SP-300» и CCD-камеры Princeton Instruments «Pixis 100». Импульс суперконтинуума имеет фазовую модуляцию (чирп).

Для получения спектров дифференциального поглощения при каждом времени задержки регистрировались спектры зондирующих лучей в присутствии и отсутствие возбуждающего излучения. Анализируемые спектры дифференциального поглощения ( $\Delta A$ ) вычислялись по формуле:

$$\Delta A = \log(A_1/A_2)^* - \log(A_1/A_2)^0$$

где  $A_1$  и  $A_2$  – спектры зондирующих импульсов №1 и №2, измеряемые при открытом (\*) и закрытом (0) затворе возбуждающего пучка.

При каждом значении времени задержки между возбуждающим и зондирующим импульсами проводилось накопление 50 дифференциальных спектров. Такая методика регистрации спектров обеспечивала среднюю по спектру чувствительность равную  $5 \cdot 10^{-4}$  отн. ед. оптической плотности.

Опыты проведены с использованием поляризованного света пробного импульса и импульса возбуждения при комнатной температуре для параллельной и перпендикулярной поляризаций света между импульсами возбуждения и зондирования. Диаметр импульса накачки составлял 300 мкм, импульса зондирования 100 мкм. В случае водного коллоида золота, золотого коллоида в хлороформе и чистого хлороформа была использована проточная кювета толщиной 0.5 мм. При исследовании системы Au/TiO<sub>2</sub> зона облучения сдвигалась во время сканирования образца. Контрольные наблюдения показали,

что образец во время сканирования не деградировал под лазерным пучком. Энергия импульса возбуждения в данных опытах для системы Au/TiO<sub>2</sub> составила 80 нДж, для системы Au/H<sub>2</sub>O - 300 нДж, для системы золотого коллоида в хлороформе и чистого хлороформа – 40 и 400 нДж.

## **2.7 Обработка данных, полученных методом Pump-Probe**

Всю обработку данных производили в программе MatLab версии 2025 года.

### **2.7.1 Коррекция времени задержки**

Ввиду прохождения широкого спектра зондирующего импульса (суперконтинуума) через оптические элементы схемы и стенки кюветы, возникала дисперсия групповой задержки. В результате этого различные спектральные компоненты зондирующего пучка достигали образца не одновременно: длинноволновые компоненты ( $\approx 900$  нм) опережали коротковолновые ( $\approx 400$  нм).

Для восстановления истинной временной шкалы спектрограмм была проведена процедура математической коррекции фазового налета во всем исследуемом диапазоне от 400 до 900 нм. Экспериментальное определение положения нулевой временной задержки ( $\Delta t = 0$ ) осуществлялось по сигналу нерезонансного электронного отклика (когерентного артефакта). Сигнал регистрировался в идентичных геометрических условиях при замене исследуемого образца на кювету с чистым буферным растворителем.

За точку нулевого времени для каждой длины волны принималась середина (центр тяжести) профиля нерезонансного отклика, соответствующая моменту максимального пространственно-временного перекрытия импульсов накачки и зондирования. На основе полученных данных для каждого спектрального канала была построена калибровочная кривая дисперсии  $t_0(\lambda)$ . Точность аппроксимации и фиксации абсолютного нуля времени во всем спектральном диапазоне составила не хуже 3–6 фс. Итоговые кинетические

зависимости были скорректированы путем поканального сдвига временной шкалы в соответствии с построенной дисперсионной кривой.

### 2.7.2 Сглаживание функции

На первом этапе сглаживания переходных спектров поглощения был произведено удаление всплесков (артефактов) сигналов. Для этого использовалась локального сглаживания (интерполяции) для удаления одиночного выброса. Суть метода заключается в замене дефектного значения средним арифметическим соседних (до и после) неповрежденных участков сигнала. Для каждой длины волны был произведен поиск локальных максимумов с аномально высоким или низким сигналов. Значение сигнала в точке с таким сигналом заменялось на среднее значение соседних точек данного сигнала.

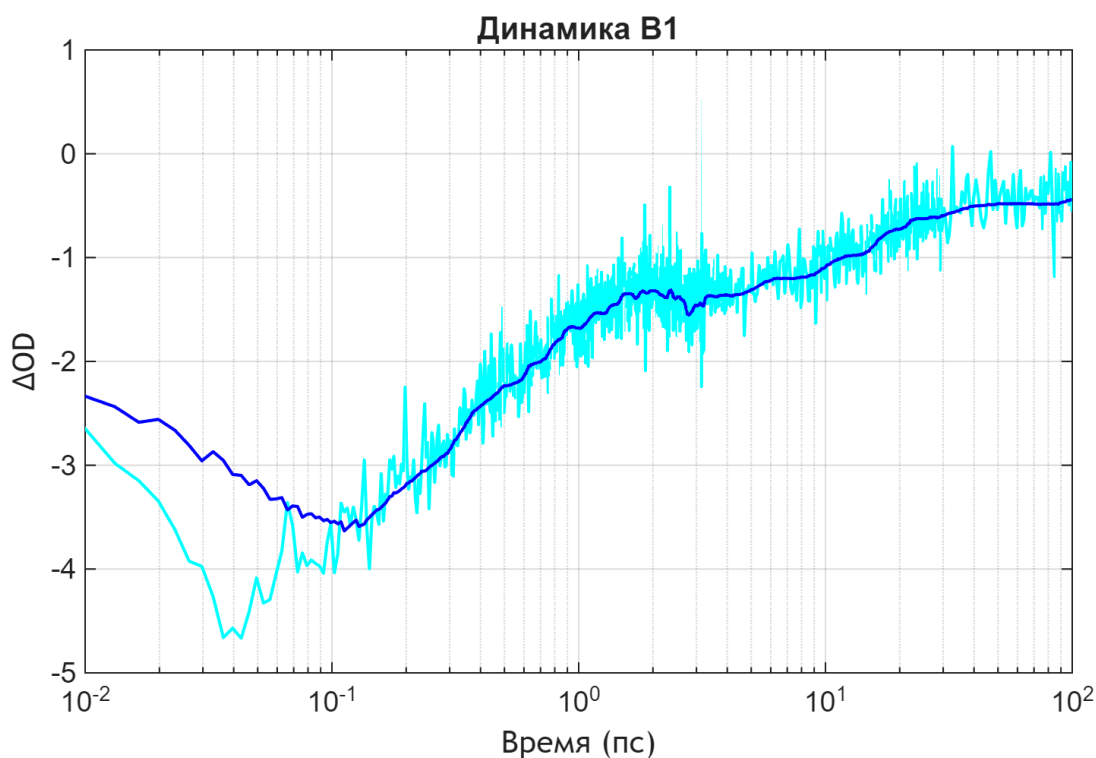


Рисунок 12 – Сглаживания артефактов в кинетиках спектров переходного поглощения. Синяя линия – сглаженная кинетики, голубая – экспериментальные данные

На втором этапе производилось сглаживания с использованием Гауссовой фильтрации (размытие) двумерных матриц данных. Для этого использовали

функцию `imgaussfilt`. Функция заменяет значение каждой точки матрицы средневзвешенным значением её соседей. Веса распределены по закону Гаусса: чем ближе соседняя точка, тем сильнее её влияние.

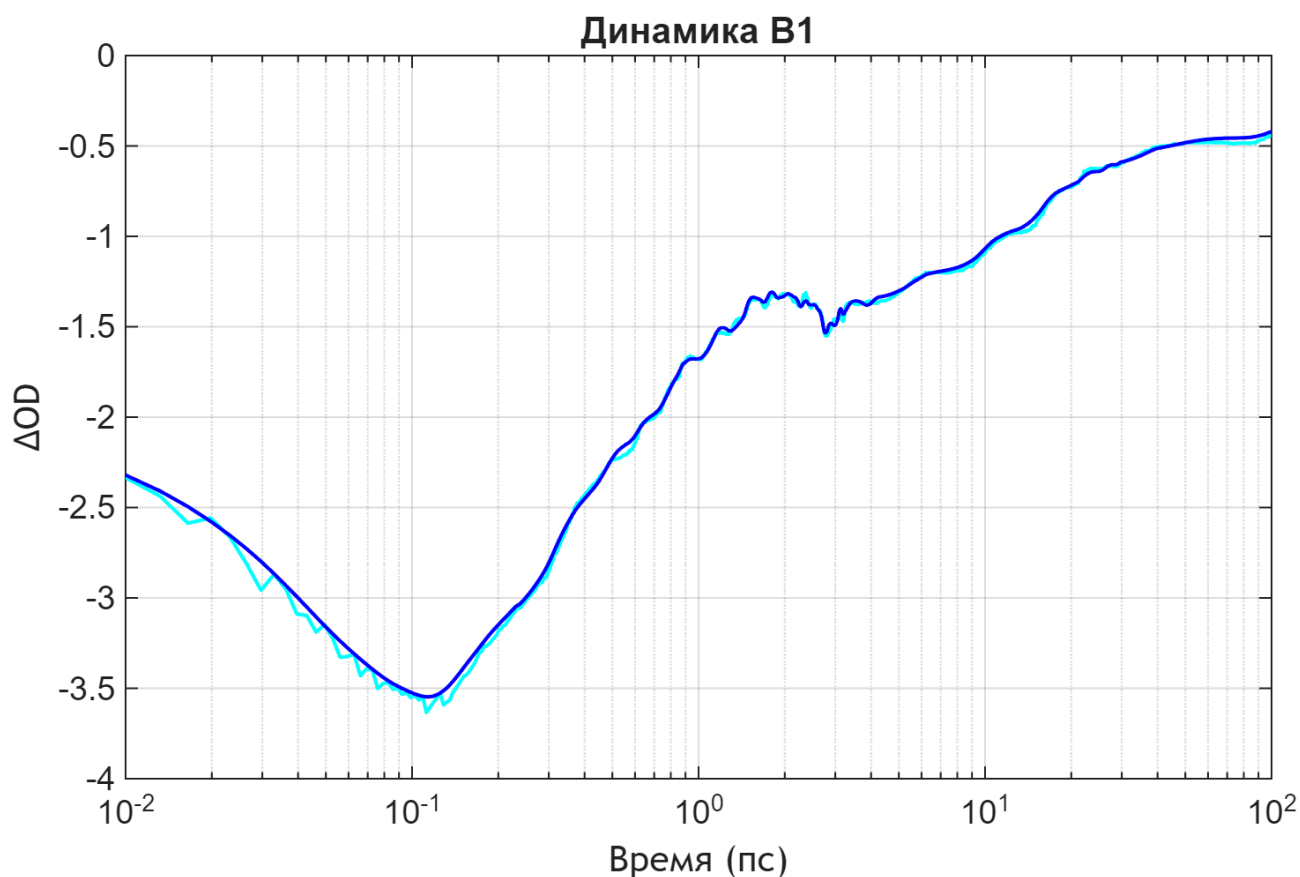


Рисунок 13 – Сглаживания кинетики спектров переходного поглощения Гауссовским фильтром. Синяя линия – сглаженная кинетики, голубая – экспериментальные данные после удаления артефактов

### 2.7.3 Определение кинетических параметров

Экспериментальная матрица данных  $D$  (размер:  $M$  временных точек  $\times$   $N$  длин волн) представляется в виде:

$$D = C * S$$

где  $C$  – матрица концентраций или кинетических кривых (размер  $M \times K$ , где  $K$  – число интермедиатов/компонентов).  $S$  — матрица чистых спектров компонент (размер  $K \times N$ ).

Для нахождения чистых спектров  $S$ , моделируя кинетику  $C$ , уравнение принимает вид:

$$S = C^{-1} * D = C/D$$

Тогда аппроксимированные данные  $Z$  вычисляются:

$$Z = C * S$$

Разница (ERR) вычисляется по формуле:

$$ERR = \text{norm}(Z - D)$$

где функция  $\text{norm}()$  – функция, которая вычисляет норму матрицы (объём в математическом смысле).

Для определения наиболее подходящих (минерализации ERR) кинетических параметров (образующих матрицу  $C$ ), наиболее точно моделирующих матрицу экспериментальных данных  $D$ , использовали функцию GlobalSearch. Инструмент GlobalSearch в MATLAB — это решатель из пакета Global Optimization Toolbox, предназначенный для поиска глобального минимума в сложных многоэкстремальных задачах (когда у функции много ложных локальных «ям»). Он работает как интеллектуальная надстройка над стандартным локальным решателем  $\text{fmincon}$ . Алгоритм генерирует множество начальных точек методом случайного поиска (scatter search), фильтрует их, отбрасывая неперспективные, и запускает локальный поиск только из тех зон, которые могут улучшить текущий наилучший результат.

### **3 Мультиэкситонная динамика в квантовых точках**

КТ CdSe являются классическим для исследований. Электронная структура и динамика экситонов КТ CdSe хорошо изучена. Однако, процессы мультиэкситонной динамики изучен не полностью. Далее мы опишем электронную структуру КТ, полученную из анализа спектров поглощения, опишем процесс релаксации горячих экситонов и процесс мультиэкситонной релаксации краевого экситона.

#### **3.1 Оптические свойства исследуемых КТ**

Оптическая спектроскопия — фундаментальный метод исследования полупроводниковых КТ, обеспечивающий бесконтактный и экспрессный анализ параметров их электронной структуры. По спектрам оптического поглощения и фотолюминесценции определяют ширину запрещенной зоны, силу осцилляторов и экситонные переходы наночастиц.

Однако из-за полидисперсности КТ по размерам и форме в ансамбле возникает сильное неоднородное уширение спектральных линий. Это приводит к тому, что тонкая структура энергетических уровней маскируется, и индивидуальные переходы сливаются в одну сглаженную кривую. Для решения этой фундаментальной проблемы и раскрытия скрытых экситонных переходов применяется вторая производная спектров поглощения.

Вторая производная спектров поглощения является аналитическим методом исследования электронной структуры полупроводниковых КТ, который позволяет локализовать скрытые экситонные переходы и рассчитать энергии квантованных состояний в условиях сильного неоднородного уширения линий. Каждый минимум на спектре второй производной строго соответствует энергии разрешенного оптического перехода между подзонами валентной зоны и зоны проводимости [78–80].

Для дальнейших исследований методом Pump-Probe и интерпретации данных необходимо понимание электронной структуры, которое можно получить из спектров поглощения КТ. В экспериментах Pump-Probe импульс накачки (Pump) должен селективно заселять конкретное энергетическое

состояние КТ. Локальные минимумы второй производной стационарного спектра служат точной картой энергий, по которой настраивают длину волны лазера накачки.

В работе [81] для поведения экспериментов по фемтосекундной спектроскопии нами были проанализированы спектры поглощения и люминисценции КТ CdSe. На рисунке 14 приведены спектры поглощения и люминисценции КТ CdSe.

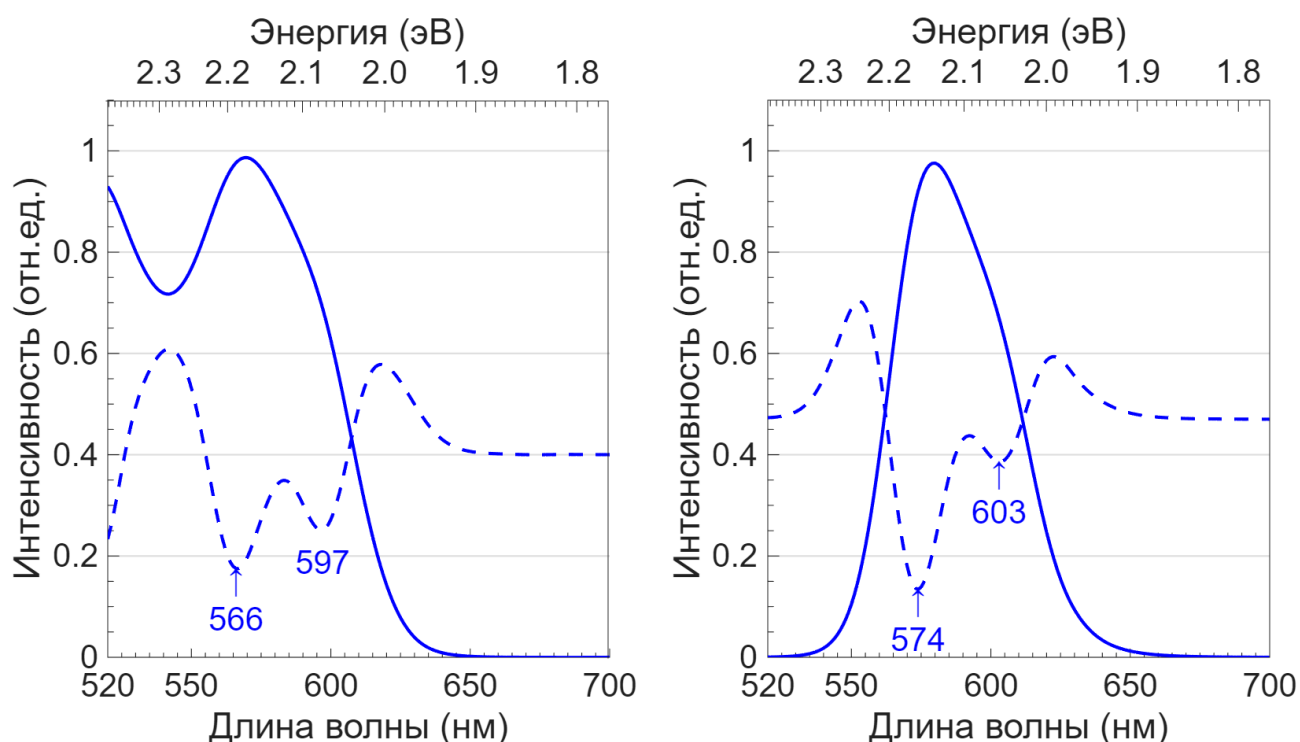


Рисунок 14 – Спектры поглощения и флуоресценции КТ CdSe. Сплошными линиями обозначены спектры поглощения и люминисценции. Пунктирные линии — вторые производные спектров

Из рисунка 14 видно, что в диапазоне 520-700 нм исследуемые КТ CdSe имеют два минимума второй производной в районе 565 и 596 нм. Данные минимум могут быть отнесены как к разным экситонным состояниям (X1 и X2), но также могут являться экситонными состояниями двух разных фракций КТ. На спектрах люминесценции также присутствуют две компоненты. Поэтому

наиболее вероятно, что анализируемый образец представляет смесь двух фракций КТ.

Исходя из спектров было установлено, что длина волны 590 нм соответствует краевому экситону  $1S_{(e)}-1S_{(h)3/2}$  ( $1S_{(e)}-1SU/1S_{(e)}-1SL$ ). Кроме того, более дательный анализ спектра показал, что длина волны 490 нм возбуждает высоколежащие или «горячие» экситоны, по-видимому,  $1P_{(e)}-1P_{(h)3/2}$ .

КТ CdS имели более выраженный спектр поглощения и люминисценции (рисунок 15). В отличие от КТ CdSe в КТ CdS наблюдалась узкая полоса флуоресценции с максимумом в 492 нм (рисунок 15).

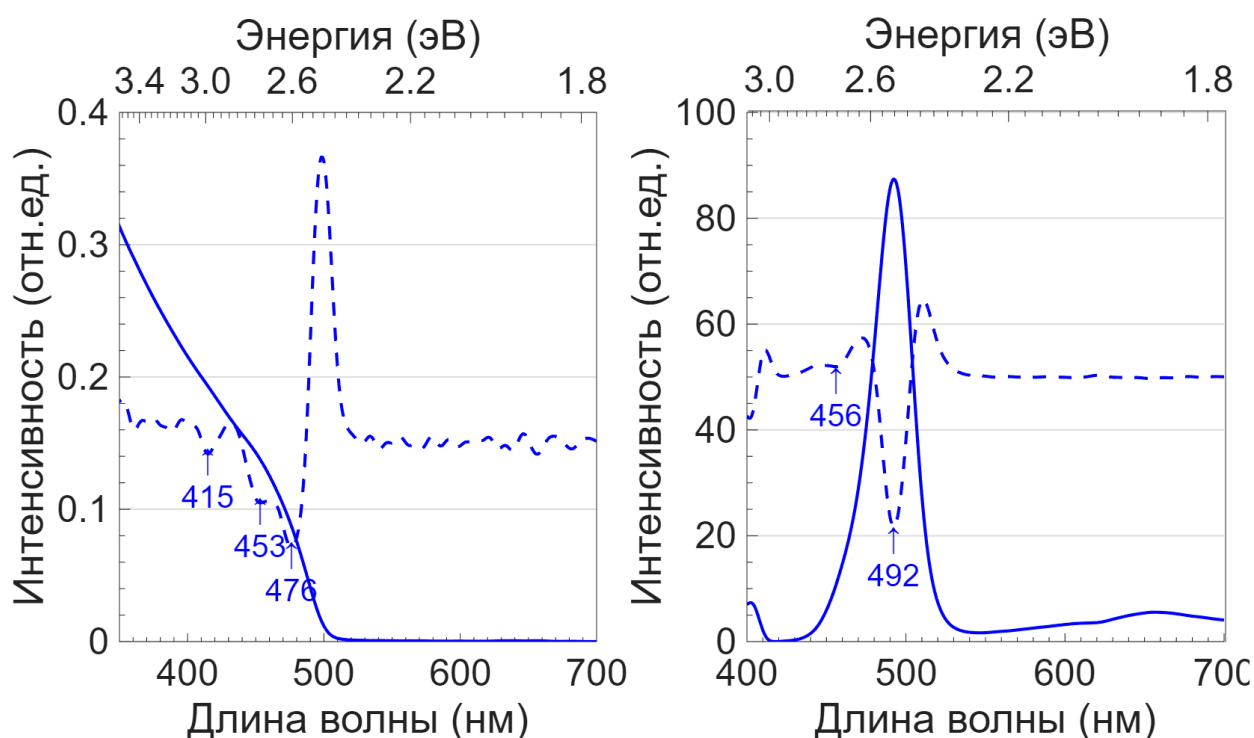


Рисунок 15 – Спектры поглощения и флуоресценции КТ CdS. Сплошными линиями обозначены спектры поглощения и люминесценции. Пунктирные линии — вторые производные спектров

Согласно теории эффективной массы, минимум во второй производной спектра при 476 нм (2,6 эВ) соответствует краевому экситону (X1). Минимумы при 453 нм (2,74 эВ), 415 нм (2,99 эВ) и 390 нм (3,18 эВ) соответствуют положению высоколежащих экситонов X2, X3 и X4 соответственно.

Другим методом разделения близколежащих переходов – разложения спектров поглощения на составляющие Гауссианы. Каждый отдельный электронный переход в полупроводниковой квантовой точке при комнатной температуре хорошо описывается функцией Гаусса (из-за статистического разброса размеров частиц в ансамбле).

Формула единичного пика Гаусса:

$$A_i(E) = H_i \cdot \exp \left( -\frac{(E - E_c)^2}{2\sigma_i^2} \right)$$

Где  $A_i(E)$  – оптическая плотность (поглощение) на энергии  $E$ ,

$H_i$  – высота (интенсивность) пика,

$E_c$  – энергетическое положение центра пика (соответствует энергии экситонного перехода, например,  $1S_c-1S_h$ ),

$\sigma_i^2$  – квадрат стандартного отклонения, связанный с полной шириной пика на полувывоте.

Итоговый спектр представляет из себя сумму нескольких Гауссианов и фонового сигнала.

Такой подход позволяет получить больше данных о КТ из спектра поглощения. По положению центра первого пика с помощью уравнения Бруса или эмпирических калибровочных графиков рассчитывают средний диаметр квантовых точек. Ширина первого пика напрямую отражает степень однородности ансамбля КТ по размерам. Чем уже пик, тем монодисперснее раствор. Площадь под индивидуальной Гауссианой пропорциональна силе осциллятора данного электронного перехода.

В работе [82] нами был проделан анализ спектров поглощения КТ разложением спектра на Гауссианы (рисунок 16).

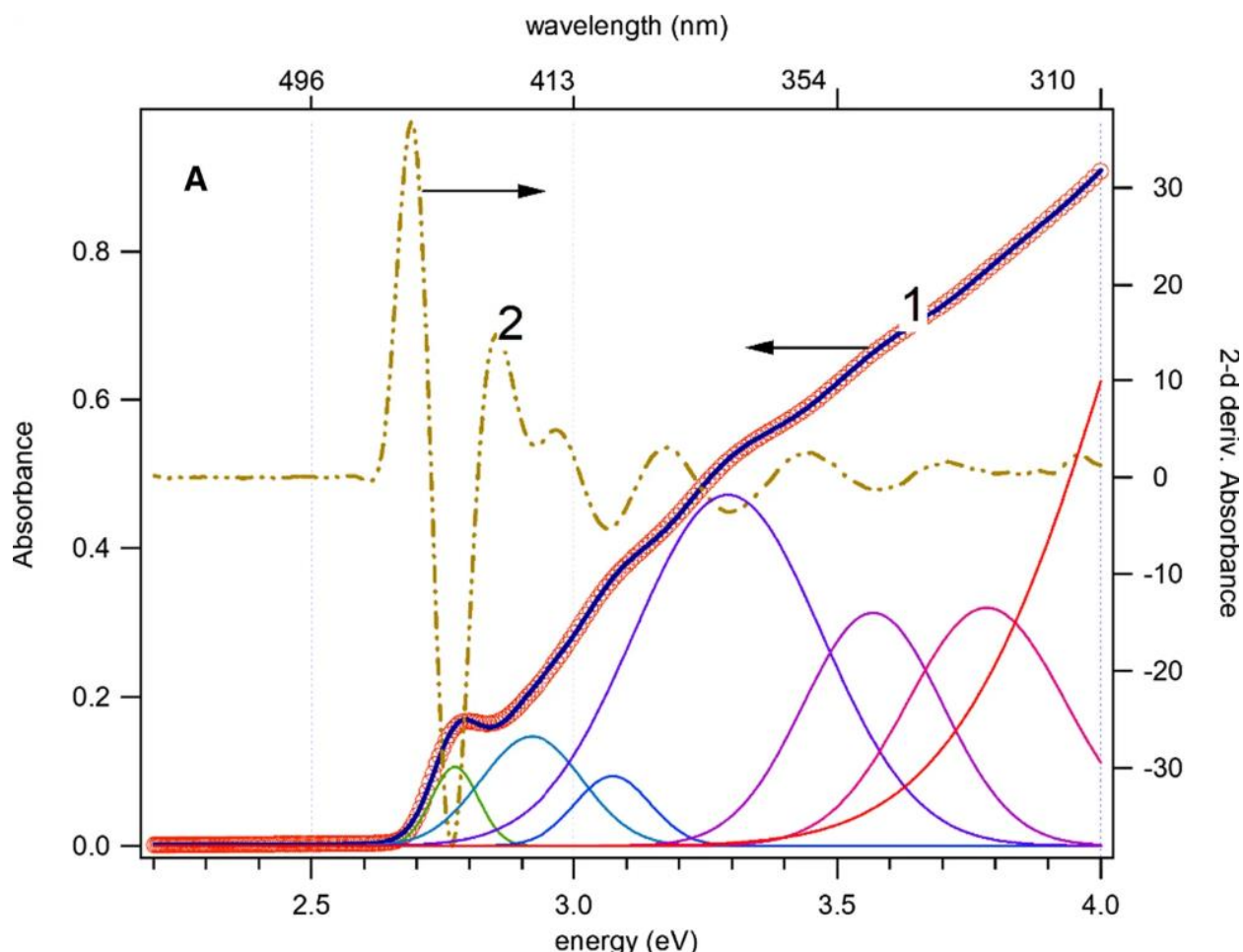


Рисунок 16 – Спектры поглощения КТ ZnCdS. (1) Синие сплошные линии, аппроксимирующие кривые, красные кружки — экспериментальные точки, найденные в спектре поглощения. Показаны гауссовы пики. (2) Показан спектр поглощения в виде двумерной производной. Параметры гауссовых пиков приведены в таблице 1

Экситонный пик наноструктур ZnCdS хорошо описывается функцией Гаусса с максимумом при 2,737 эВ и FWHM 96,5 мэВ. Высоколежащие экситоны описывались максимумами 2,92 эВ (FWHM = 96.9 мэВ), 3.07 эВ (FWHM = 71.6 мэВ), 3,29 эВ (FWHM = 178 мэВ), 3,57 эВ (FWHM = 132 мэВ) и 3,87 эВ (FWHM = 149 мэВ). Стоит отметить, что при разложении наибольшей высотой обладал пик 3,29 эВ, соответствующий  $X_4$ .

### 3.2 Анализ спектров переходного поглощения

Спектр накачки-зондирования (спектр переходного поглощения  $\Delta A$ ) — это двумерная зависимость изменения оптической плотности образца от длины волны зондирующего излучения ( $\lambda$ ) и времени задержки ( $t$ ) между возбуждающим (pump) и зондирующим (probe) лазерными импульсами. Он отражает, как меняются энергетические состояния молекулы или материала после поглощения кванта света.

$$\Delta A(\lambda, t) = A(\lambda, t) - A_0(\lambda)$$

где  $A_0(\lambda)$  – поглощение образца без импульса накачки,  $A(\lambda, t)$  – поглощение образца спустя время  $t$  после импульса накачки.

Типичный спектр в виде двухмерной карты интенсивности от времени задержки и длины волны зондирующего импульса представлен на рисунке 17. По горизонтальной оси отложена длина волны зондирующего импульса, по вертикальной оси – время задержки между импульсом накачки и импульсом зондирования. Цветами от синего до желтого обозначен сигнал. Отрицательные сигнал (синяя область)  $\Delta A(\lambda, t) < 0$  соответствуют выцветанию (BL) и вынужденному излучению (SE), а положительный сигнал (желтая/жёлто-зелёная область) с длинноволнового края обусловлена биекситонным взаимодействием, которое за счет Штарковского сдвига полосы поглощения экситонного пика приводит к появлению сигнала  $\Delta A(\lambda, t) > 0$ .

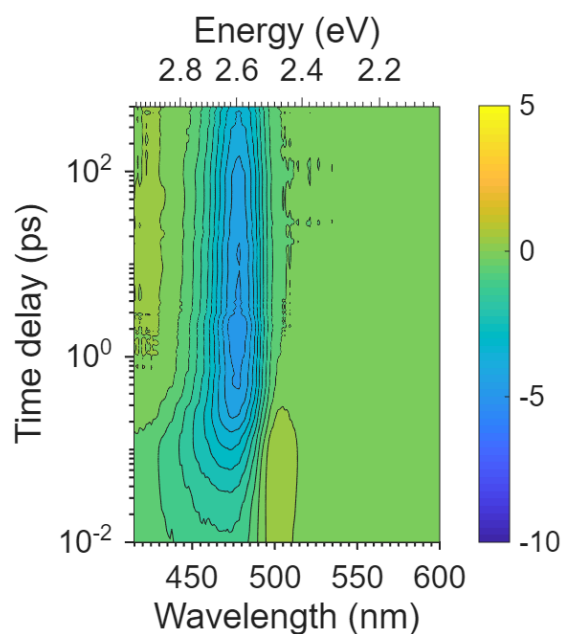


Рисунок 17 – цветовая карты спектров дифференциального поглощения во времени

На рисунке представлен спектр КТ CdS, полученный с использованием возбуждающего импульса 400 нм. Это соответствует возбуждению в  $X_4$ . Основной отрицательный сигнал выцветания В1 на дифференциальных спектрах находится в области 2,61 эВ (475 нм), что соответствует выцветанию краевого экситона  $1S_e-1S_{3/2}$  (рисунок 15). На рисунке виден также положительный сигнал в области 2,48 эВ (500 нм), что соответствует сигналу Штарковского сдвига.

Далее нами будут проанализированы спектры переходного поглощения КТ CdS полученные при длине волны возбуждающего импульса 400 нм и энергии импульса 6, 18 и 60 нДж. КТ CdSe, полученные при длине волны возбуждающего импульса 490 нм (энергии импульса от 20 до 140 нДж) и 590 нм (энергии импульса от 25 до 600 нДж). КТ ZnCdS, полученные при длине волны возбуждающего импульса 448 нм (энергии импульса от 25 до 400 нДж).

### 3.3 Влияние энергии импульса накачки на процессы релаксации горячих мультиэкситонных состояний

Процесс релаксации горячих носителей заряда в полупроводниковых КТ – одна из центральных тем современной физики конденсированного состояния и

нанотехнологий. Понимание кинетики остывания экситонов (связанных пар электрон-дырка) критически важно для создания высокоэффективных лазеров, однофотонных источников и солнечных элементов нового поколения.

При поглощении кванта света с энергией, существенно превышающей ширину запрещенной зоны квантовой точки ( $h\nu \gg E_g$ ), рождается горячий экситон. Его компоненты – электрон и дырка – занимают высоколежащие энергетические уровни в своих квантованных зонах (например, состояния  $1P_e$ ,  $1D_e$  для электрона и соответствующие глубокие состояния для дырки)

Процесс, в ходе которого избыточная кинетическая энергия электрона и дырки передается окружению, а система переходит в основное экситонное состояние ( $1S_e-1S_h$ ), называется термализацией или релаксацией энергии.

В объемном полупроводнике (3D) электрон рассеивает избыточную кинетическую энергию, непрерывно испуская продольные оптические (LO) фононы. Этот процесс описывается взаимодействием Фрëлиха (Fröhlich interaction) — долгодействующим кулоновским потенциалом между электроном и поляризованной решеткой. В квантовой точке (0D) волновые функции электрона локализованы и энергетический спектр дискретен. Оптические фононы (LO) обладают очень узкой дисперсией. Их энергия фиксирована: например, для CdSe ( $\hbar\omega_{LO} \approx 30 - 45$  мэВ). В квантовых точках малого радиуса (меньше радиуса экситона Бора) расстояние между уровнями ( $\Delta E \approx 100 - 300$  мэВ). Поскольку ( $\Delta E \gg \hbar\omega_{LO}$ ), одиночный фонон не может принять эту энергию.  $\delta$ -функция обращается в ноль, и однофононный переход строго запрещен. Поэтому согласно строгой теории одночастичного электрон-фононного взаимодействия, электрон должен испытывать эффект фононного узкого горлышка («phonon bottleneck») и оставаться горячим наносекунды.

Однако реальное время жизни горячего электрона значительно ниже. В присутствии дырки (то есть в составе экситона) в силу вступает внутриэкситонное Оже-взаимодействие.

Нами была проанализирована кинетика релаксации «горячих» экситонов в КТ CdSe, CdS и ZnCdS. В КТ CdSe для генерации горячих экситонов импульс

накачки настраивали на длину волны 490 нм. Возбуждение на длине волны 490 нм соответствует возбуждению экситона  $1P(e)-1P(h)_{3/2}$ . Из спектров на рисунка 18 видно, что при возбуждении на 490 нм в начальный момент времени амплитуда BL-полос растет в интервале до  $\sim 500$  фс. Этот рост связан с релаксацией высокоэнергетических экситонов в состояние краевого экситона. Скорость релаксации «горячих» экситонов практически не зависела от энергии накачки и составляла 0,15–0,23 пс. В КТ CdS и ZnCdS наблюдалась аналогичная картина. Возбуждение КТ CdS импульсом 400 нм, соответствующий положению четвертого экситона  $X_4$ , приводило к появлению нарастания заселенности краевого экситона в начальный момент времени, характерное время данного процесса составило 0,3 пс. В КТ ZnCdS проводили возбуждение на длине волны 360 нм. Кинетика нарастания заселенности краевого экситона описывалась также моноэкспоненциально с характерным временем 0,14-0,19 пс. Таким образом, процесс охлаждения горячих экситонов происходил независимо от энергии импульса накачки с характерными временами 0,14-0,3 пс.

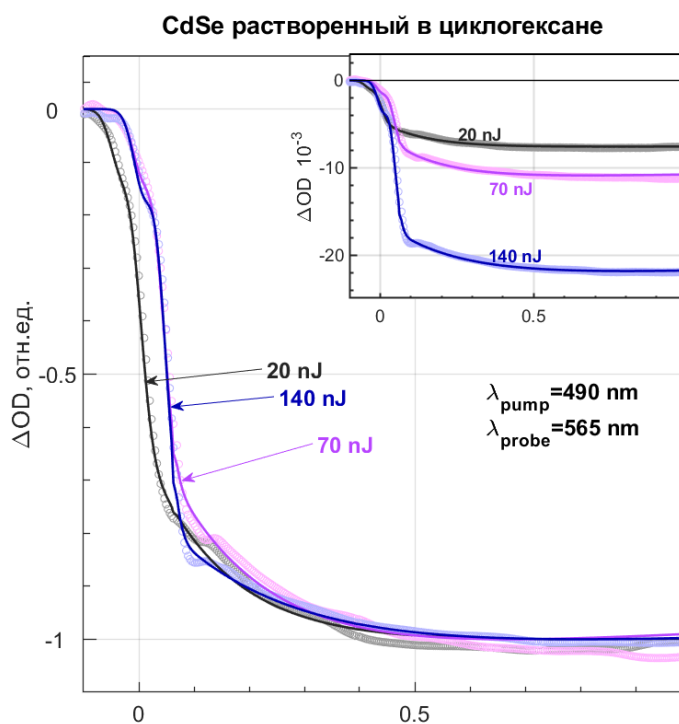


Рисунок 18 – Кинетика краевого экситона КТ CdSe при малых временах задержки между импульсом накачки и импульсом задерживания.

### **3.4 Влияние энергии импульса накачки на процессы мультиэкситонной рекомбинации**

Энергия (мощность) импульса накачки оказывает определяющее влияние на кинетику краевого экситона в полупроводниковых квантовых точках (КТ), кардинально меняя доминирующие каналы рекомбинации за счет изменения плотности фотовозбужденных носителей. При увеличении энергии импульса происходит переход от линейной одноэкситонной кинетики к нелинейным мультиэкситонным процессам и Оже-рекомбинации.

Кинетики полосы краевого экситона VL при этом претерпевает значительные изменения в диапазоне 1-500 пс, которые отражает процессы рекомбинации. Увеличение вклада Оже-процессов, конкурирующих с излучательной рекомбинацией, приводит к значительным ускорениям рекомбинационных процессов.

Нами были проанализированы кинетики краевого экситона в КТ CdSe, CdS и ZnCdS. Было зарегистрировано увеличение скорости рекомбинации краевого экситона в КТ CdSe при увеличении энергии импульса накачки с 25 нДж до 200 нДж [81]. В КТ CdS наблюдалось аналогичное ускорение рекомбинации при увеличении энергии импульса накачки с 6 до 60 нДж. В КТ ZnCdS увеличение энергии импульса накачки с 25 до 400 нДж значительно увеличивало скорость рекомбинации [83].

Характерная картина данного процесса продемонстрирована на рисунке 19 для КТ CdSe. Увеличение энергии импульса накачки приводит к значительному увеличению амплитуды сигнала VL краевого экситона, что говорит о том, что выбранный энергетический диапазон не приводит к полному насыщению краевого экситона. При этом скорости рекомбинационных процессов нарастают с увеличением энергии импульса накачки, что свидетельствует о вкладе мультиэкситонных процессов в рекомбинацию краевого экситона.

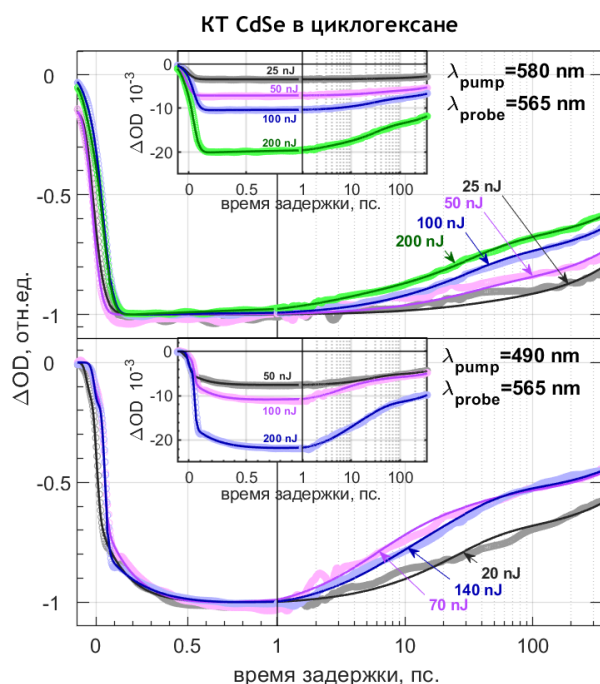


Рисунок 19 – Кинетики полосы BL, соответствующей заселенности краевого экситона, в КТ CdSe при различной энергии импульса накачки (сверху энергия импульса накачки 580 нм (возбуждение краевого экситона), снизу энергия импульса накачки 490 (возбуждение горячего экситона))

### 3.5 Влияние энергии фотона накачки на процессы мультиэкситонной рекомбинации

Энергия фотона накачки ( $h\nu_{pump}$ ) определяет избыточную кинетическую энергию рождающихся носителей заряда, кардинально меняя начальные стадии кинетики краевого экситона. В отличие от мощности (которая задает число экситонов), энергия фотона определяет их «температуру», пути релаксации, вероятность захвата на дефекты и возможность генерации множества экситонов из одного фотона.

Синяя линия на спектрах отображает время задержки 0,1 пс между импульсами накачки и зондирования. Из представленных на Рисунке 20 спектров видно, что при возбуждении на длинах волн 490 нм в начальный момент времени амплитуда полос выцветания (BL) растет в интервале до ~500 фс. Данный рост обусловлен релаксацией высокоэнергетических экситонов в состояние краевого экситона. При возбуждении на 590 нм подобный рост

практически отсутствует: спектры для времен задержки 0,1 пс и 1 пс различаются незначительно. Дальнейшее увеличение времени задержки приводит к спаду амплитуды полос BL, что связано с релаксацией краевых экситонов в основное состояние.

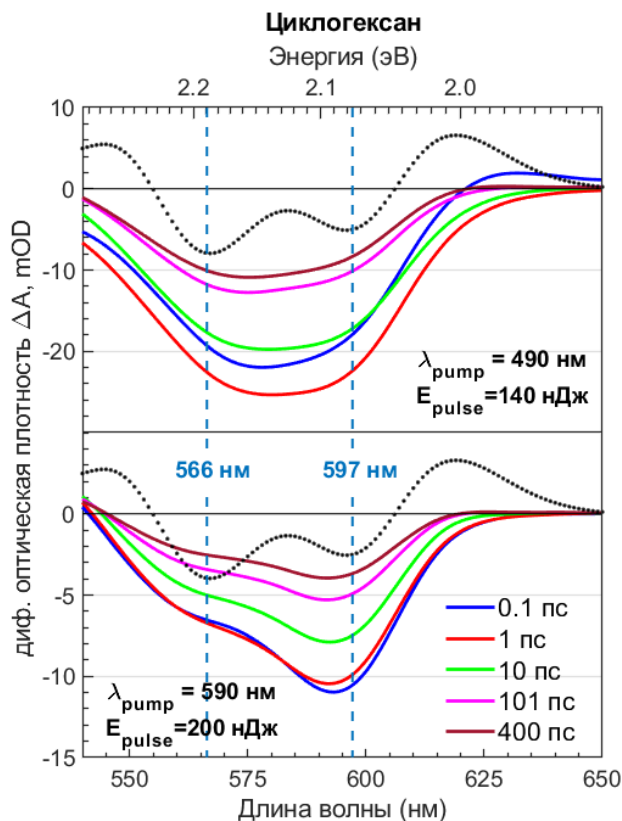


Рисунок 20 Спектры переходного поглощения КТ CdSe полученных с временами задержки 0,1, 1, 10, 100 и 400 пс

### 3.6 Использование стохастической модели для описания динамики

Использование стохастической модели обусловлено малым числом возбужденных состояний на одну наночастицу, из-за чего среднее значение числа возбуждений сопоставимо со среднеквадратичным отклонением. Временная зависимость среднего числа экситонов ранее исследовалась методом производящих функций. В представлении несвязанных носителей (электронов и дырок) Оже-процесс описывается кинетикой третьего порядка, что типично для объемных полупроводников. Однако в данной работе рассматривается Оже-рекомбинация экситонов как связанных электрон-дырочных пар,

подчиняющаяся второму порядку. С учетом начальной фазы заселения (1Se)-состояния кинетика затухания люминесценции синглетных экситонов (BL X1) имеет вид:

$$\langle N(t) \rangle = (1 - \exp(-t/\tau_0)) \sum_{i=1} A_i \exp[-(k_i^1 + k_i^{Auger})t]$$

Здесь  $\langle N(t) \rangle$  среднее число экситонов,  $\tau_0$  характерное время заселения 1Se,  $k_i^1 = i/\tau_1$ , константа скорости релаксации одиночного экситона, согласно кинетике первого порядка,  $\tau_1$  характерное время релаксации X<sub>1</sub> экситона,  $k_i^{Auger}$  константа скорости Оже рекомбинации. Для модели связанных коррелированных пар (экситонов) Оже-рекомбинация идет по второму порядку, а константа скорости равна  $k_i^{Auger} = i(i-1)k_{ex}^{Auger}$ . Если же носители заряда  $e^-$  и  $h^+$  рассматриваются как нескоррелированные частицы, процесс подчиняется кинетике третьего порядка с константой  $k_i^{Auger} = i^2(i-1)k_{e,h}^{Auger}$ .

Кинетики краевого экситона были промоделированы согласно уравнению (1) для всех кинетических кривых, полученных при разных энергиях накачки и возбуждении как «горячих», так и краевых экситонов. Результат фитинга представлен на рисунке 21 сплошными линиями. Получившиеся параметры констант скорости представлены в таблице 1.

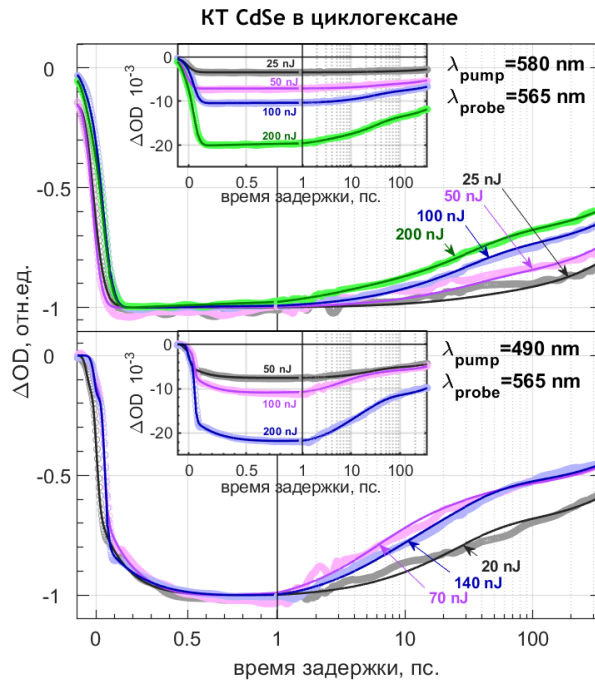


Рисунок 21 – Кинетики 565 нм и фитинг для CdSe растворенных в циклогексане (а,в) и воде (б,г). Сверху возбуждение 590 нм (а,б), снизу – 490нм для КТ, растворенных в циклогексане (в), и 495 нм для КТ, растворенных в воде (г).

Кроме того, результаты аналогичного фиттинга, используемые нами в работе [83] для КТ ZnCdS показал хорошую аппроксимацию экспериментальных данных нашей стохастической моделью распада краевого экситона.

Ускорение рекомбинации краевого экситона с увеличением энергии импульса накачки в данной модели связано с увеличением вклада компонент, связанных с содержанием КТ в би- три- и четырехэкситонном состоянии. При таком подходе вклад Оже-рекомбинации становится все более значительным с увеличением энергии импульса накачки.

Характерное время жизни краевого экситона  $\tau_1 \sim 1,5-2$  нс для КТ CdSe хорошо согласуется с временем жизни экситона. Аналогичные данные были получены для КТ CdS и ZnCdS. Для КТ CdS  $\tau_1$  составила порядка 1-2 нс, для ZnCdS 3.5-4 нс. Эти данные хорошо согласуются с характерным временем жизни флуоресценции КТ.

Скорости Оже-рекомбинации  $1/k^{Auger}$  завесили от используемой модели. Характерно, что при рассмотрении независимых электронной и дырок  $1/k_{e,h}^{Auger}$

была выше, чем в экситонной модели  $1/k_{ex}^{Auger}$ . Значение констант Оже-рекомбинации

Таблица 1 – Кинетические параметры для экситона на краю зоны КТ CdSe, растворенных в циклогексане и воде, при различных энергиях накачки

|                                   | CdSe циклогексан                                |       |       |       |                    |       |       |
|-----------------------------------|-------------------------------------------------|-------|-------|-------|--------------------|-------|-------|
|                                   | Возбуждения 590 нм                              |       |       |       | Возбуждение 490 нм |       |       |
|                                   | Energy, nJ                                      |       |       |       |                    |       |       |
|                                   | 25                                              | 50    | 100   | 200   | 20                 | 70    | 140   |
| Рекомбинация<br>экситонов         | $k_i = i/\tau_1 + k_{ex}^{Auger} i(i - 1)/2$    |       |       |       |                    |       |       |
| $\tau_0$ , ps                     | 0,006                                           | 0,003 | 0,007 | 0,007 | 0,17               | 0,16  | 0,21  |
| $\tau_1$ , ps                     | 1927,0                                          |       |       |       | 1613,9             |       |       |
| $1/k_{ex}^{Auger}$ , ps           | 26,8                                            |       |       |       | 21,9               |       |       |
| A1, %                             | 96,11                                           | 88,77 | 76,99 | 71,79 | 71,39              | 55,40 | 54,38 |
| A2, %                             | 3,89                                            | 11,23 | 23,01 | 22,24 | 21,11              | 11,18 | 29,39 |
| A3, %                             | 0                                               | 0     | 0     | 5,97  | 7,50               | 33,42 | 16,23 |
| A4, %                             | 0                                               | 0     | 0     | 0     | 0                  | 0     | 0     |
| Рекомбнация<br>электронов и дырок | $k_i = i/\tau_1 + k_{e,h}^{Auger} i^2(i - 1)/2$ |       |       |       |                    |       |       |
| $\tau_0$ , ps                     | 0,028                                           | 0,010 | 0,006 | 0,010 | 0,15               | 0,17  | 0,23  |
| $\tau_1$ , ps                     | 1981,2                                          |       |       |       | 1742,7             |       |       |
| $1/k_{e,h}^{Auger}$ , ps          | 59,2                                            |       |       |       | 47,4               |       |       |
| A1, %                             | 95,91                                           | 88,18 | 76,42 | 69,73 | 70,93              | 53,52 | 52,91 |
| A2, %                             | 4,09                                            | 11,82 | 21,91 | 23,66 | 29,07              | 16,69 | 30,71 |
| A3, %                             | 0                                               | 0     | 1,67  | 0,01  | 0                  | 29,78 | 16,38 |
| A4, %                             | 0                                               | 0     | 0     | 6,61  | 0                  | 0     | 0     |

#### 4. Влияние пассивации поверхности квантовых точек оболочкой ZnS на экситонную динамику в КТ

Наращивание оболочки ZnS на полупроводниковое ядро ZnCdS – это классический и наиболее эффективный способ управления оптическими и электронными свойствами КТ. Сульфид цинка имеет значительно более широкую запрещенную зону ( $E_g \approx 3,6$  эВ), чем твердый раствор ZnCdS ( $E_g \approx 2,4 \sim 3,6$  эВ в зависимости от соотношения компонентов) [84–88]. Такая структура относится к I типу структуры ядро-оболочка, когда материал оболочки имеет более широкую запрещенную зону, чем материал ядра, причем края зон ядра полностью лежат внутри зон оболочки. Главная особенность оболочки I типа – жесткое пространственное ограничение (конфайнмент) обоих типов носителей заряда внутри объема ядра. Это создает непреодолимые потенциальные барьеры как для электронов, так и для дырок, коренным образом меняя характер их взаимодействия. Поскольку электрон ( $e^-$ ) и дырка ( $h^+$ ) заперты в одной и той же пространственной области (в ядре), интеграл перекрывания их волновых функций близок к единице. Из-за малого расстояния между локализованными зарядами сила их взаимного кулоновского притяжения резко возрастает. Это приводит к образованию стабильных, прочно связанных экситонов с высокой энергией связи. Кроме того, оболочка ZnS выступает в роли физического и энергетического щита для носителей заряда от воздействия внешней среды, изолируя носители заряда от поверхностных дефектов [89–91]. Кроме того, ионы  $Zn^{2+}$  и  $S^{2-}$  из раствора координируются на дефектах поверхности ZnCdS, достраивая кристаллическую решетку и устраняя глубокие энергетические уровни в запрещенной зоне [90].

В работе [82] нами был проведен анализ влияния оболочки ZnS на подвижность зарядов образующихся при фотовозбуждении КТ. На рисунке 22 приведена схема энергетических уровней анализируемых КТ ZnCdS и ZnCdS/ZnS.

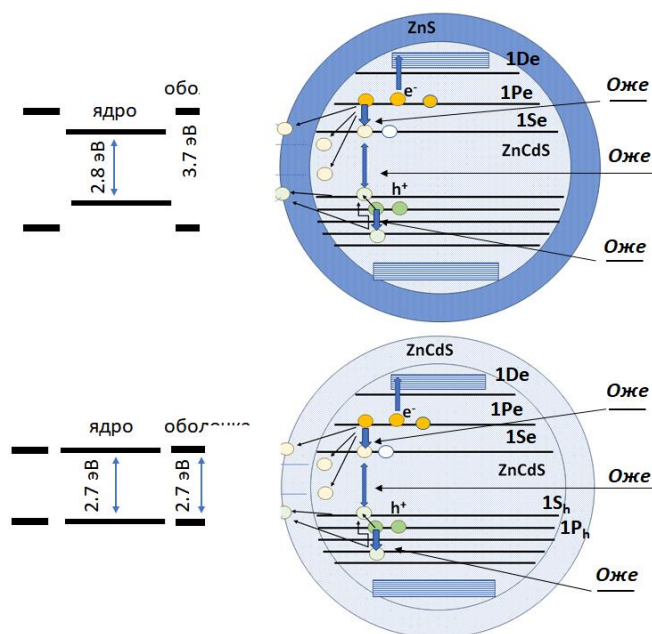


Рисунок 22 - Структура КТ ZnCdS/ZnS и ZnCdS/ ZnCdS. Энергия краевого экситона 2.7 эВ и 2.8 эВ соотв. Схема положения потенциалов (SHE) плоских зон - зоны проводимости  $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$  (-0.873 В), ZnS (-1.35÷-1.85 В) и валентной зоны  $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$  (+1.9 В), ZnS (+2.28 В) объемных полупроводников [84–88]. Предполагаемая схема релаксационных переходов: жирными стрелками показаны переходы, связанные с Оже-рекомбинацией и Оже релаксацией высоковозбужденных электронов, тонкими стрелками переходы в ловушки электронов и дырок

Спектры поглощения КТ ZnCdS были представлены и проанализированы нами ранее в главе 3.1. Спектр поглощения КТ ZnCdS/ZnS представлен на рисунке 23. Амплитуда пика ZnCdS (2,77 эВ) примерно в 7 раз превышает амплитуду пика ZnCdS/ZnS (2,73 эВ). При этом более интенсивный пик при 2,89 эВ следует отнести к краевому экситону в квантовых точках ZnCdS/ZnS. Данный переход в нанокристаллах ZnCdS и ZnCdS/ZnS можно связать с краевым экситоном  $1\text{S}_e-1\text{S}_{h3/2}$ . Близость положений экситонных пиков в спектрах систем ZnCdS и ZnCdS/ZnS объясняется тем, что синтез обоих типов структур включает стадию формирования ядра из сплава ZnCdS. Различие заключается в последующем этапе роста оболочки: для образцов ZnCdS нанокристаллы состоят

непосредственно из твердого раствора ZnCdS, тогда как в случае ZnCdS/ZnS формируется внешняя оболочка из ZnS.

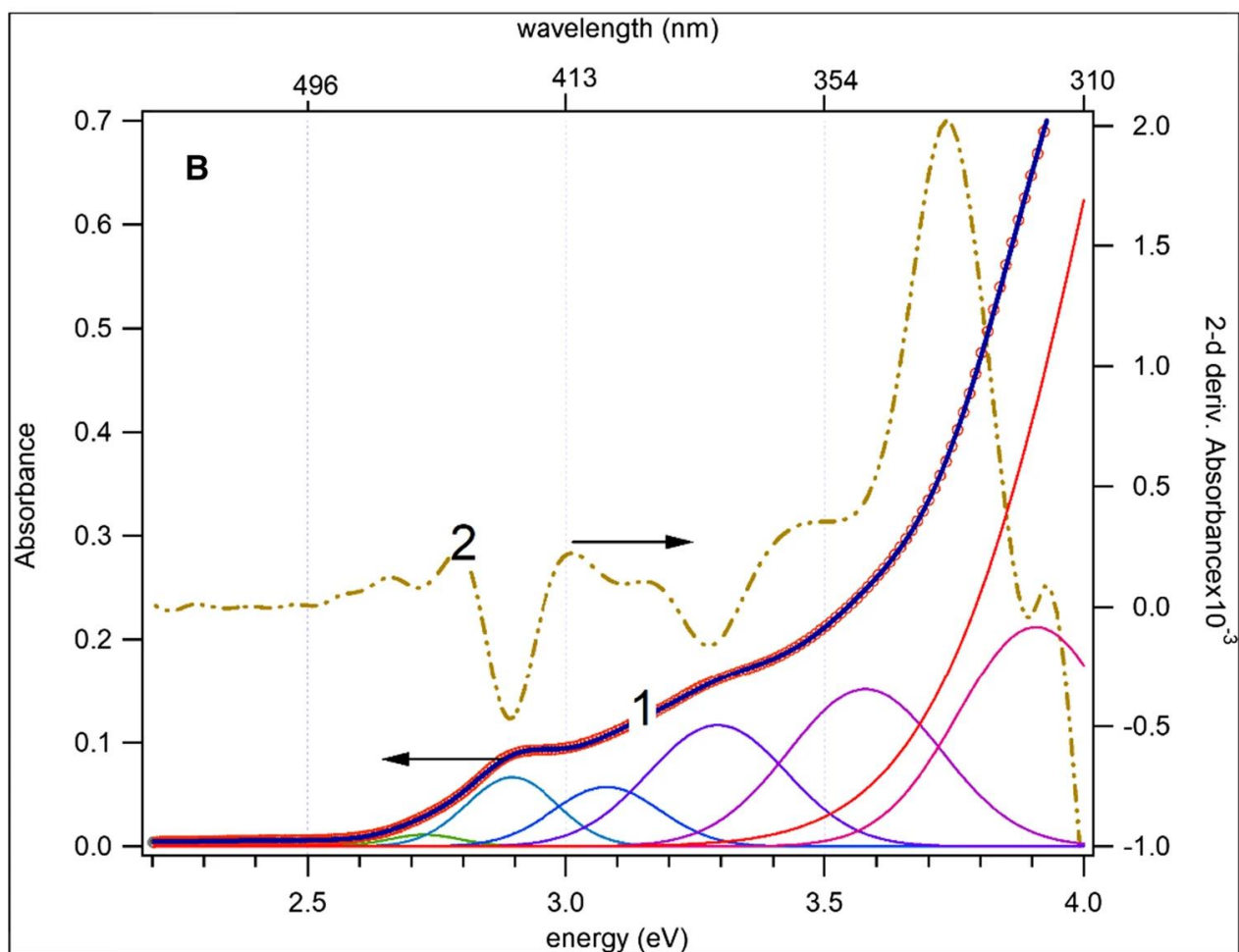


Рисунок 23 – спектр поглощения КТ ZnCdS/ZnS

Согласно рисунку 24, при возбуждении ZnCdS и ZnCdS/ZnS на различных длинах волн обнаруживаются пики экситонной люминесценции около 436 и 453 нм, соответственно. Также на спектах флуоресценции наблюдается широкая полоса дефектного излучения в области 550–750 нм. В случае ZnCdS интенсивность люминесценции ловушек относительно экситонного пика выражена сильнее, чем для ZnCdS/ZnS. Для КТ ZnCdS зафиксировано 20% увеличение интенсивности дефектной полосы при изменении длины волны возбуждения от 400 нм (3,1 эВ) до 330 нм (3,76 эВ). Этот рост, вероятно, связан

с повышением вероятности заполнения состояний ловушек горячими (высокоэнергетическими) экситонами.

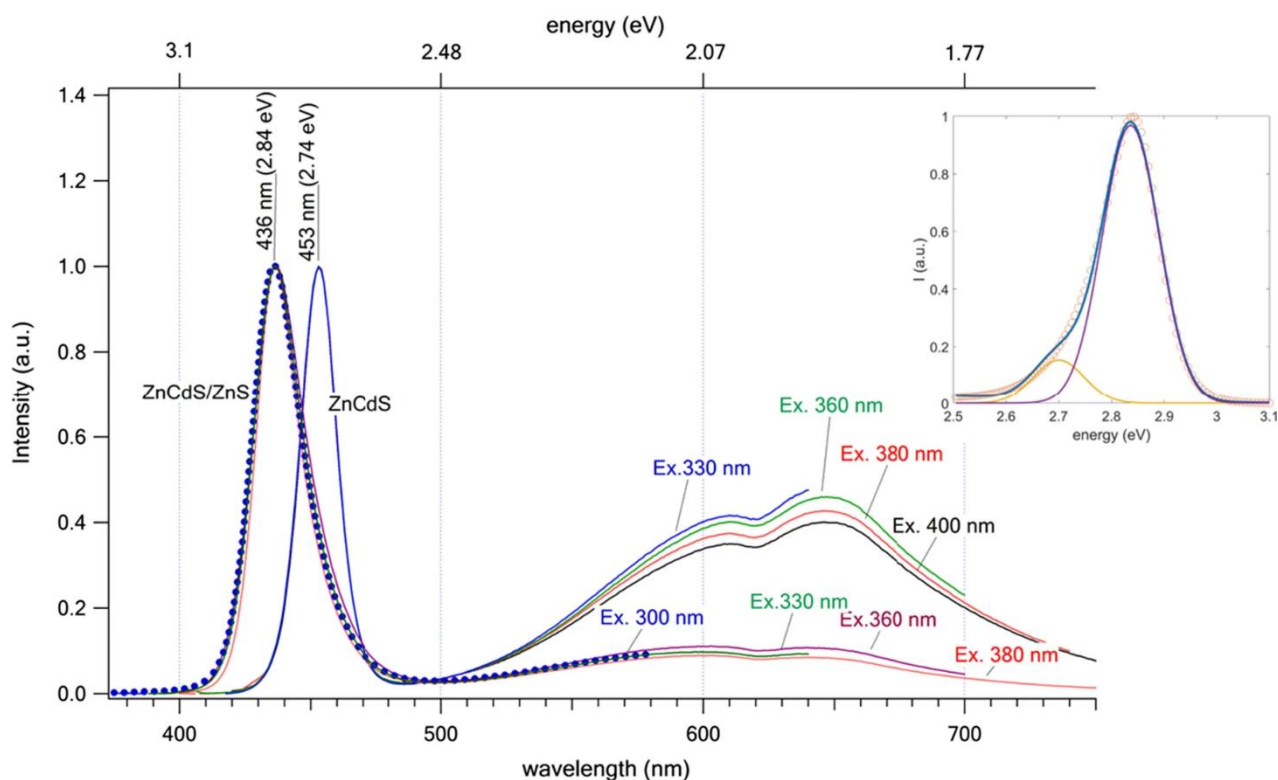


Рисунок 24 – Нормированные спектры люминесценции квантовых точек ZnCdS и ZnCdS/ZnS, возбужденных на нескольких длинах волн. Вставка: показано разложение пика люминесценции ZnCdS/ZnS вблизи 436 нм (2,84 эВ) на два гауссовых пика при 2,70 эВ (445 нм), FWHM = 80 мВ и 2,84 эВ (436 нм), FWHM = 75 мВ

В экспериментах Pump-Probe использовались импульсы накачки с энергией фотона 3,44 эВ (360 нм), а также с энергиями, близкими к резонансу краевых экситонов: 3,1 эВ (400 нм) для КТ ZnCdS/ZnS и 2,81 эВ (440 нм) для КТ ZnCdS. Накачка с энергией 3,44 эВ соответствует возбуждению экситонов X4 и X5. Излучение с энергией 2,81 эВ для ZnCdS обеспечивало возбуждение экситона X1 на длинноволновом краю спектра. В случае ZnCdS/ZnS накачка при 3,1 эВ приводила к возбуждению экситона X1 на красном краю и частичному заселению состояния X2. Спектры переходного поглощения, полученные с

использованием импульсов накачки с энергией фотона 3,44 эВ (360 нм) представлены на рисунке 25. В спектрах ТА наблюдаются полосы выцветания (BL,  $\Delta A < 0$ , обозначения BL1, BL2 и т. д.) и наведенного поглощения ( $\Delta A > 0$ , полосы A1, A2 и т. д.). Отрицательный вклад в сигнал ( $\Delta A < 0$ ) может также вносить стимулированное излучение (SE). Сравнение наложенных спектров ТА со второй производной поглощения (верхний спектр рисунка 25) и экситонными пиками подтверждает, что полосы BL обусловлены падением интенсивности экситонных переходов, связанное с заселением экситонных уровней.

Спектры переходного поглощения (ТА) наноструктур ZnCdS/ZnCdS (рисунк 25) демонстрируют два основных отличия от спектров ZnCdS/ZnS. Первое – наличие интенсивных полос выцветания (BL), совпадающих по положению с экситонными переходами X1 (448 нм / 2,77 эВ) и X3 (406 нм / 3,07 эВ). Второе появление выраженной полосы поглощения из возбужденного состояния (ESA) вблизи 464 нм (A1). Данная полоса обусловлена штарковским сдвигом экситонного перехода X1 вследствие экситон-экситонным взаимодействием либо взаимодействия экситонов с локализованными зарядами [92–94].

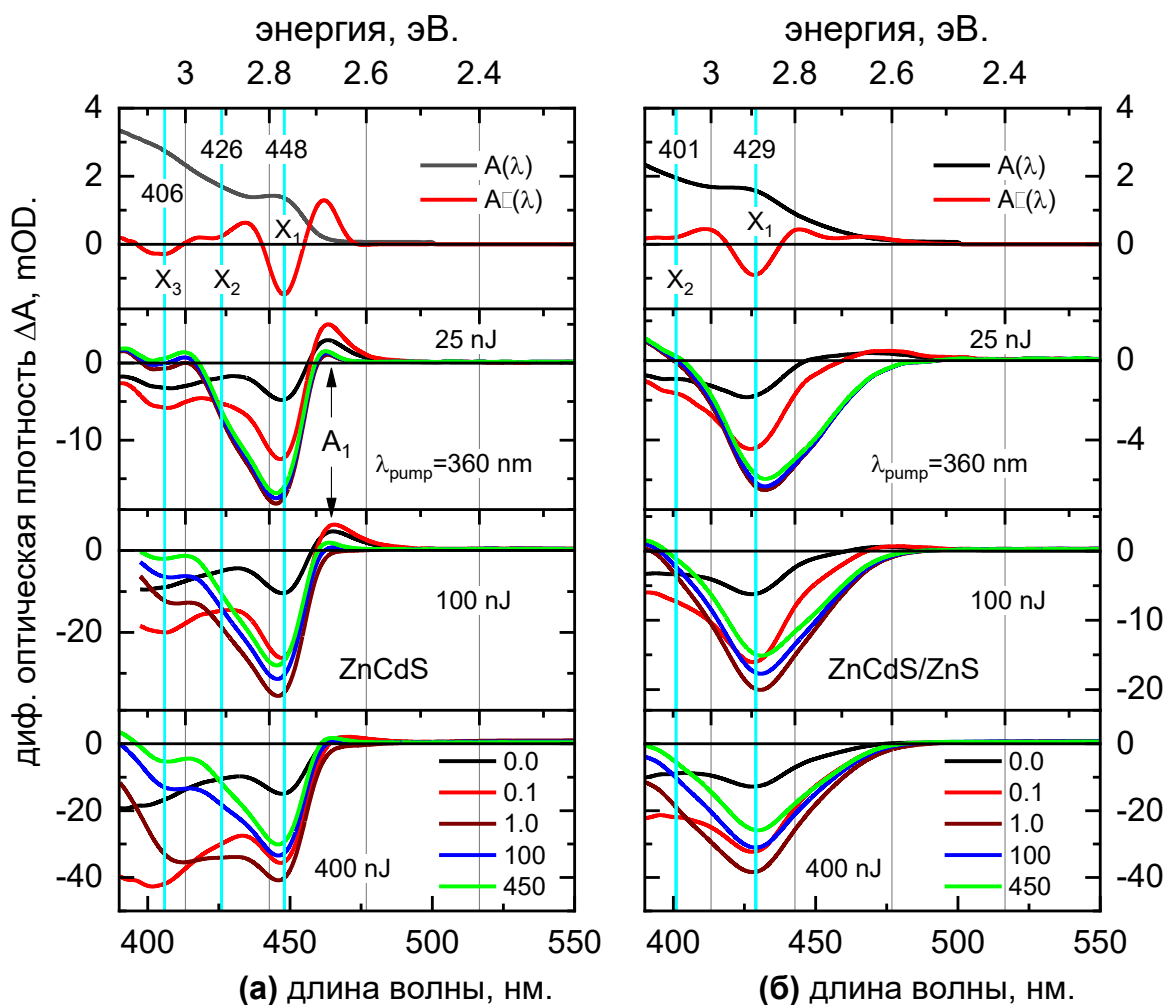


Рисунок 25 - Спектры поглощения  $A(\lambda)$ , спектры 2-й производной  $A''(\lambda)$  и спектры дифференциального поглощения  $\Delta A(\lambda, t)$  для КТ ZnCdS/ZnCdS и ZnCdS/ZnS в циклогексане в зависимости от энергии накачки при возбуждении на длине волны 360 нм. Временные задержки приведены в пикосекундах (пс)

Представленные на рисунке 25 экспериментальные результаты иллюстрируют спектры нестационарного переходного поглощения (ТА), зарегистрированные в достаточно широком временном диапазоне задержек — от ультракоротких 80 фс до длительных 450 пс. Анализ полученных данных позволил обнаружить существенные и принципиальные различия в спектральном отклике квантовых точек (КТ) состава ZnCdS и гетероструктур типа ядро/оболочка ZnCdS/ZnS, наиболее ярко проявляющиеся в области полосы индуцированного поглощения  $A_1$ .

Кинетика изменения амплитуды пика  $A_1$  носит сложный двухкомпонентный характер. На начальном этапе, непосредственно после оптического возбуждения, наблюдается сверхбыстрое затухание амплитуды сигнала, которое традиционно связывают с процессами внутризонной релаксации (охлаждения) «горячих» экситонов. Однако на больших временах задержки обнаруживается сопутствующий и достаточно выраженный рост интенсивности данного пика. Этот феномен обусловлен процессами эффективного перераспределения локальных электрических полей внутри объема квантовой точки, происходящего вследствие быстрой локализации и захвата фотовозбужденных носителей заряда на поверхностных дефектах и ловушках. Наращивание широкозонной диэлектрической оболочки ZnS позволяет пространственно изолировать полупроводниковое ядро и тем самым заблокировать доступ свободных носителей заряда к этим поверхностным состояниям. В результате в гетероструктурах ZnCdS/ZnS рост пика  $A_1$  на больших временах задержки практически полностью отсутствует или глубоко подавлен. Это служит прямым доказательством того, что в экранированных системах штарковский сдвиг экситонных уровней более не модулируется флуктуациями зарядов, локализованных на внешней интерфейсной поверхности наночастиц.

Нами также были также детально исследованы спектрально-временные характеристики наноструктур состава ZnCdS/ZnS при селективном возбуждении. Максимальное значение амплитуды для полосы наведенного поглощения  $A_1$  регистрируется при относительно коротком времени задержки, составляющем порядка 0,1 пс, после чего интенсивность сигнала начинает монотонно затухать. Наблюдаемый в дальнейшем спектральный сдвиг контура полосы и сопутствующее падение амплитуды  $A_1$  находят свое объяснение в процессах последовательной релаксации высоколежащих экситонных состояний системы. Как отчетливо видно из графиков на рисунке 21, по мере увеличения времени задержки в спектрах переходного поглощения начинает формироваться и нарастать выраженный отрицательный сигнал ( $\Delta A < 0$ ), причем степень его

интенсивности демонстрирует явную прямую зависимость от плотности энергии возбуждающего лазерного импульса.

Необходимо подчеркнуть, что данный отрицательный вклад в измеряемый ТА-сигнал не может быть интерпретирован как следствие тривиального эффекта просветления (выцветания) основных переходов. Это подтверждается тем фактом, что в спектрах линейного стационарного поглощения исследуемых квантовых точек в длинноволновой области (на длинах волн свыше 470–475 нм) какое-либо поглощение полностью отсутствует, и система является оптически прозрачной. Таким образом, данный отрицательный ТА-сигнал однозначно интерпретируется нами как вынужденное (стимулированное) излучение (SE). Дополнительным аргументом в пользу этого вывода является то, что спектральное положение этой полосы в точности совпадает с полосой стационарной фотолюминесценции квантовых точек ZnCdS/ZnS. Тот факт, что стимулированное излучение проявляется значительно более выражено именно при высоких уровнях оптической накачки, указывает на существенный вклад в этот процесс излучательных переходов с участием многочастичных комплексов, таких как биэкситоны и мультиэкситоны.

Своего максимума амплитуда сигнала стимулированного излучения достигает при времени задержки около 1 пс. Такая временная задержка напрямую связана со временем, необходимым для эффективного заселения нижнего электронного уровня ( $1S_e$ ) в ходе межуровневого охлаждения высокоэнергетических «горячих» носителей. Важно отметить, что время выхода SE-сигнала на пиковое значение ( $\sim 1$  пс) демонстрирует хорошую корреляцию с кинетическими характеристиками нарастания амплитуды полосы просветления (фотообесцвечивания) экситона X1. Данная кинетическая согласованность служит независимым подтверждением того, что оба регистрируемых сигнала (как стимулированное излучение SE, так и полоса просветления X1) фундаментально предопределены единой динамикой заселенности квантованного состояния ( $1S_e$ ). Эта динамика, в свою очередь, формируется в ходе двух конкурирующих процессов: внутризонной релаксации электронов из

вышележащего состояния в основное ( $1P_e$  в  $1S_e$ ) и сверхбыстрого захвата и локализации дырок из валентной зоны на глубокие энергетические уровни дефектов ( $1P_h$  в глубокие состояния ловушек).

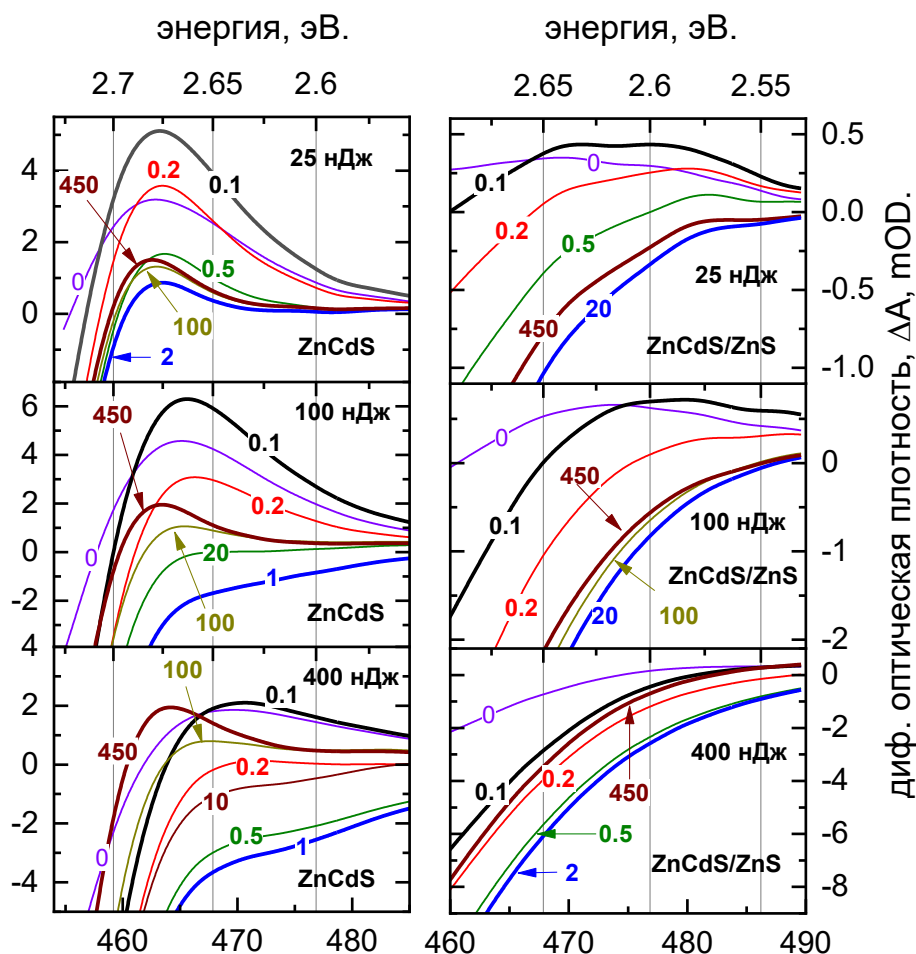


Рисунок 26 - Спектры дифференциального поглощения  $\Delta A(\lambda, t)$  для КТ ZnCdS/ZnCdS и ZnCdS/ZnS в циклогексане в зависимости от энергии накачки при возбуждении на длине волны 360 нм. Временные задержки приведены в пикосекундах (пс)

Экспериментальные данные, представленные на рисунке 26, указывают на то, что по мере дальнейшего увеличения времени задержки амплитуда полосы индуцированного поглощения  $A_1$  начинает снова монотонно возрастать, достигая своего локального максимума на пределе измеряемого временного диапазона при 450 пс. Наблюдаемый в области полосы  $A_1$  долговременный рост сигнала нестационарного переходного поглощения (ТА), по-видимому, имеет

сложную физическую природу. С одной стороны, он обусловлен штарковским сдвигом основного экситонного перехода  $X_1$ , индуцированным сильными локальными электрическими полями, которые возникают при пространственном разделении и последующей локализации фотовозбужденных носителей заряда на глубоких дефектах структуры и ловушках. С другой стороны, регистрируемое увеличение амплитуды поглощения в данной спектральной области частично связано с процессами дезаселения (релаксации) основного электронного состояния ( $1S_e$ ). Этот процесс приводит к закономерному спаду интенсивности конкурирующего отрицательного сигнала стимулированного излучения (SE), на фоне затухания которого эффективный положительный сигнал поглощения начинает проявляться сильнее.

В случае гетероструктур типа ядро/оболочка  $ZnCdS/ZnS$  при нулевом времени задержки ( $t = 0$  пс) полоса индуцированного поглощения  $A_1$  регистрируется с существенно меньшей начальной амплитудой. При последующем увеличении времени задержки измеряемый дифференциальный сигнал претерпевает инверсию и меняет свой знак с положительного на отрицательный. Данный отрицательный вклад однозначно обусловлен процессами вынужденного стимулированного излучения (SE), поскольку его спектральный контур практически полностью совпадает с полосой стационарной фотолюминесценции квантовых точек  $ZnCdS/ZnS$ .

Наблюдаемый на более поздних стадиях рост амплитуды полосы  $A_1$ , особенно ярко выраженный при высоких плотностях энергии оптической накачки, может быть интерпретирован как следствие локализации свободных носителей заряда непосредственно на гетерогранице между полупроводниковым ядром и внешней оболочкой. Тем не менее, этот рост интенсивности в гетероструктурах выражен значительно слабее по сравнению с безоболочечными квантовыми точками  $ZnCdS$ . Данный факт напрямую указывает на то, что нанесение широкозонной оболочки  $ZnS$  обеспечивает эффективную пространственную изоляцию ядра и подавляет процессы захвата носителей на поверхностных ловушках.

Для детальной оценки потенциального барьера для электронов, создаваемого оболочкой ZnS, были сопоставлены энергетические положения дна зон проводимости для тройного сплава  $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$  ( $-0,873$  В) и монокристаллического ZnS (значения варьируются в диапазоне от  $-1,35$  до  $-1,85$  В). Проведенный расчет дает результирующую величину энергетического барьера в интервале от  $0,48$  до  $0,98$  эВ. В то же время избыточная кинетическая энергия «горячего» экситона, генерируемого лазерным импульсом, составляет около  $0,64$  эВ. Столь близкие значения свидетельствуют о том, что оболочка ZnS не является абсолютно непроницаемым потенциальным барьером для высокоэнергетических («горячих») носителей заряда, которые способны преодолевать его за счет надбарьерного переноса. Однако для полностью термализованных (охлажденных) зарядов этот барьер становится непреодолимым, эффективно препятствуя их подбарьерному туннелированию на поверхностные ловушки. Именно поэтому описанный барьерный эффект и подавление поверхностного захвата наиболее отчетливо и прозрачно проявляются в экспериментах при низких энергиях фотонов возбуждения.

Исследование кинетики переходного поглощения в области полосы выцветания (BL1) для квантовых точек (КТ) на основе сплава ZnCdS и гетероструктур типа ядро/оболочка ZnCdS/ZnS проводилось при селективном высокоэнергетическом возбуждении на длине волны ( $\lambda = 360$ ) нм, а также в спектральной области вблизи края экситонного поглощения. В последнем случае длины волн накачки составляли ( $\lambda = 440$ ) нм для core-структур ZnCdS и ( $\lambda = 400$ ) нм для КТ со структурой ZnCdS/ZnS.

На рисунке 27 продемонстрированы кинетики полосы BL1 при высокоэнергетическом фотовозбуждении на ( $\lambda = 360$ ) нм. В ранние моменты времени регистрируется отчетливое нарастание амплитуды полосы BL1. Характерно, что данный динамический эффект полностью отсутствует, если энергия квантов накачки лежит вблизи экситонного резонанса (при возбуждении на  $440$  и  $400$  нм для соответствующих образцов). Наблюдаемый рост интенсивности сигнала выцветания BL1 после короткого лазерного импульса на

( $\lambda = 360$ ) нм напрямую обусловлен увеличением заселенности основного электронного состояния ( $1S_e$ ) вследствие внутризонной релаксации носителей заряда из вышележащих электронных состояний зоны проводимости.

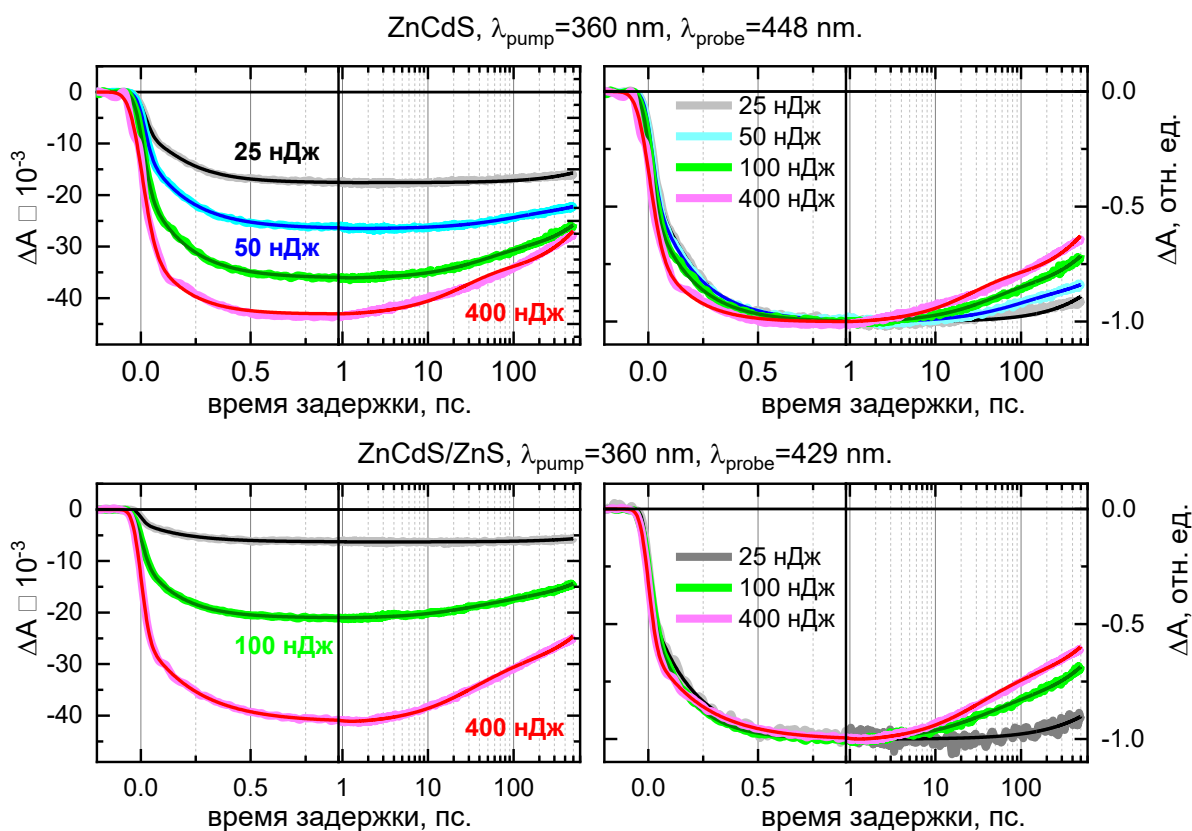


Рисунок 27 - Зависимость кинетики амплитуды полосы выцветания BL  $X_1$  от энергии импульса накачки для КТ типа ZnCdS/ ZnCdS ( $\lambda_{\text{зонд}}=448$  нм, верхняя панель) и ZnCdS/ZnS ( $\lambda_{\text{зонд}}=429$  нм, нижняя панель) в циклогексане при возбуждении на 360 нм. Экспериментальные точки показаны полупрозрачным цветом, результаты расчетов кривых согласно стохастической кинетической модели показаны плотным цветом

Динамика релаксации таких высокоэнергетических («горячих») экситонов адекватно аппроксимируется одноэкспоненциальной функцией. Полученные экспериментальные значения постоянных времени составляют ( $\tau = 153$ ) фс для КТ ZnCdS и ( $\tau = 193$ ) фс для гетероструктур ZnCdS/ZnS. Измеренные фемтосекундные времена релаксации для КТ тройного сплава ZnCdS

оказываются близки к известным из литературы постоянным времени для внутризонного перехода ( $1P_e$  в  $1S_e$ ) в модельных нанокристаллах CdSe, где для частиц диаметром около 5 нм этот процесс занимает порядка 160 фс. Столь высокая скорость электронной релаксации в исследуемых полупроводниковых наноструктурах указывает на реализацию сверхбыстрого фемтосекундного механизма внутризонной Оже-релаксации, происходящей за счет эффективного межчастичного взаимодействия.

Анализ кинетики переходного поглощения на длинах волн зондирования, точно соответствующих экситонному пику (A1) для ZnCdS и ZnCdS/ZnS, выявил наличие выраженного восходящего тренда (сигнала нарастания). Соответствующие кинетические зависимости могут быть математически описаны с помощью многоэкспоненциального ряда. Это позволило корректно рассчитать характерные времена нарастания, которые составили порядка 2.1 пс при резонансной экситонной накачке ( $\lambda = 440$  нм) и увеличились до 4.65 пс при переходе к высокоэнергетическому возбуждению ( $\lambda = 360$  нм). Обнаруженная пикосекундная компонента отражает динамику локализации фотовозбужденных дырок и их последующего захвата на глубокие поверхностные дефекты (ловушки) квантовых точек.

В спектрах нестационарного поглощения (ТА) исходный пик поглощения (A1) со временем претерпевает качественную трансформацию, переходя в область отрицательных значений дифференциальной оптической плотности ( $\Delta A < 0$ ), что соответствует сигналу стимулированного излучения (SE). Временная эволюция данного спектрального превращения пика A1 в выраженную полосу SE подчиняется биэкспоненциальному закону. Для условий высокоэнергетической накачки на 360 нм аппроксимация дает времена 2.32 пс с относительным вкладом 33% и 210 фс с преобладающим вкладом 67%. При снижении энергии возбуждения до края поглощения (накачка на 400 нм) характеристические времена составляют 1.9 пс (вклад 17%) и 144 фс (вклад 83%). Наличие сверхбыстрой фемтосекундной компоненты в обеих кинетиках

наглядно подтверждает, что в данный процесс трансформации вовлечена и начальная релаксация «горячих» экситонных состояний.

Для анализа влияния оболочки на мультиэкситонную динамику был проведен, описанный выше, метод фитинга кинетики с помощью стохастической модели. На рисунке 23 сплошные линии – результат фитинга стохастической моделью кинетик краевого экситона. В таблице 2 приведены полученные константы излучательной рекомбинации одиночного экситона и константы Оже-рекомбинации в различных моделях рассмотрения (экситонной и независимых электронов и дырок).

Таблица 2 - Константы излучательной рекомбинации одиночного экситона и константы Оже-рекомбинации в различных моделях рассмотрения

|                          | ZnCdS/ZnCdS,<br>$\lambda_{\text{зонд}}=448$ нм |      |      |      | ZnCdS/ZnS,<br>$\lambda_{\text{зонд}}=429$ нм |       |      |
|--------------------------|------------------------------------------------|------|------|------|----------------------------------------------|-------|------|
|                          | энергия, нДж.                                  |      |      |      | энергия, нДж.                                |       |      |
|                          | 25                                             | 50   | 100  | 400  | 25                                           | 100   | 400  |
| Рекомбинация экситонов.  | $k_i = i/\tau_1 + k_{ex}^{Auger} i(i-1)/2$     |      |      |      |                                              |       |      |
| $\tau_0$ , пс.           | 0.19                                           | 0.18 | 0.16 | 0.14 | 0.18                                         | 0.15  | 0.14 |
| $\tau_1$ , пс.           | $3.5 \times 10^3$                              |      |      |      | $3.9 \times 10^3$                            |       |      |
| $1/k_{ex}^{Auger}$ , пс. | 77                                             |      |      |      | 84                                           |       |      |
|                          |                                                |      |      |      |                                              |       |      |
| $A_1$ , %                | 44.7                                           | 39.8 | 46.1 | 26.1 | 33.9                                         | 31.9  | 25.2 |
| $A_2$ , %                | 55.3                                           | 56.8 | 45.1 | 55.5 | 66.1                                         | 54.2  | 52.1 |
| $A_3$ , %                | 0.0                                            | 3.4  | 7.1  | 10.2 | 0.0                                          | 9.3   | 11.9 |
| $A_4$ , %                | 0.0                                            | 0.0  | 1.7  | 8.2  | 0.0                                          | 4.6   | 10.8 |
|                          |                                                |      |      |      |                                              |       |      |
| Рекомбинация e,h пар.    | $k_i = i/\tau_1 + k_{e,h}^{Auger} i^2(i-1)/2$  |      |      |      |                                              |       |      |
| $\tau_0$ , пс.           | 0.18                                           | 0.18 | 0.15 | 0.14 | 0.19                                         | 0.170 | 0.15 |
| $\tau_1$ , пс.           | $3.8 \times 10^3$                              |      |      |      | $3.3 \times 10^3$                            |       |      |

| $1/k_{e,h}^{Auger}$ , пс. | 184  |      |      |      | 184  |      |      |
|---------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
|                           |      |      |      |      |      |      |      |
| $A_1$ , %                 | 44.7 | 39.8 | 46.1 | 26.1 | 33.6 | 31.9 | 25.2 |
| $A_2$ , %                 | 55.3 | 56.4 | 44.6 | 54.8 | 66.4 | 54.9 | 52.6 |
| $A_3$ , %                 | 0.0  | 3.8  | 7.3  | 11.2 | 0.0  | 8.5  | 12.4 |
| $A_4$ , %                 | 0.0  |      | 2.0  | 7.9  | 0.0  | 4.7  | 9.8  |

Результаты фитинга с использованием стохастической модели показал, что мультиэкситонные процессы в КТ ZnCdS и ZnCdS/ZnS описываются схожими константами.

## 5 Влияние растворителя на экситонную динамику в КТ

### 5.1 Влияние диэлектрической проницаемости растворителя на КТ

Диэлектрическая проницаемость среды оказывает критическое влияние на скорость Оже-рекомбинации мультиэкситонов в полупроводниковых квантовых точках (КТ), модулируя силу кулоновского взаимодействия между носителями заряда и изменяя пространственное перекрытие их волновых функций. Поскольку Оже-процесс является чисто кулоновским (энергия рекомбинирующей электрон-дырочной пары безызлучательно передается третьему носителю), изменение диэлектрического окружения способно ускорить или замедлить этот процесс на порядки.

Для изучения влияния диэлектрической проницаемости на кинетику мультиэкситонной рекомбинации нами были получены спектры переходного поглощения КТ  $\text{Mn}^{2+}:\text{ZnCdS}/\text{ZnS}$  растворенных в циклогексане и пропиленкарбонате. Апротонные растворители полярный пропиленкарбонат  $\epsilon_0 = 76.9$ ,  $\epsilon_\infty \sim 2$  [96,97] и неполярный циклогексан  $\epsilon_0 = 2.056$ ,  $\epsilon_\infty = 2.024$  [98] химически инертны к КТ  $\text{Mn}^{2+}:\text{ZnCdS}/\text{ZnS}$ .

Эволюция дифференциальных спектров поглощения квантовых точек (КТ) состава  $\text{Mn}^{2+}:\text{ZnCdS}/\text{ZnS}$  в циклогексане и пропиленкарбонате представлена на рис. 28.

Возбуждение лазерным импульсом на длине волны 360 нм (3.44 эВ) соответствует заселению третьего и, вероятно, четвертого экситонных состояний в КТ  $\text{Mn}^{2+}:\text{ZnCdS}/\text{ZnS}$ . Общая динамика дифференциальных спектров поглощения КТ представлена на рисунке 28 в виде двумерных контурных карт. Качественный анализ этих данных показывает, что в области пика поглощения краевого экситона около 400 нм (3.10 эВ) формируется полоса выцветания BL1, обусловленная заполнением электронного уровня 1Se. Спектральное положение полосы BL1 не зависит от природы растворителя и строго совпадает с максимумом поглощения первого экситона в стационарных спектрах.

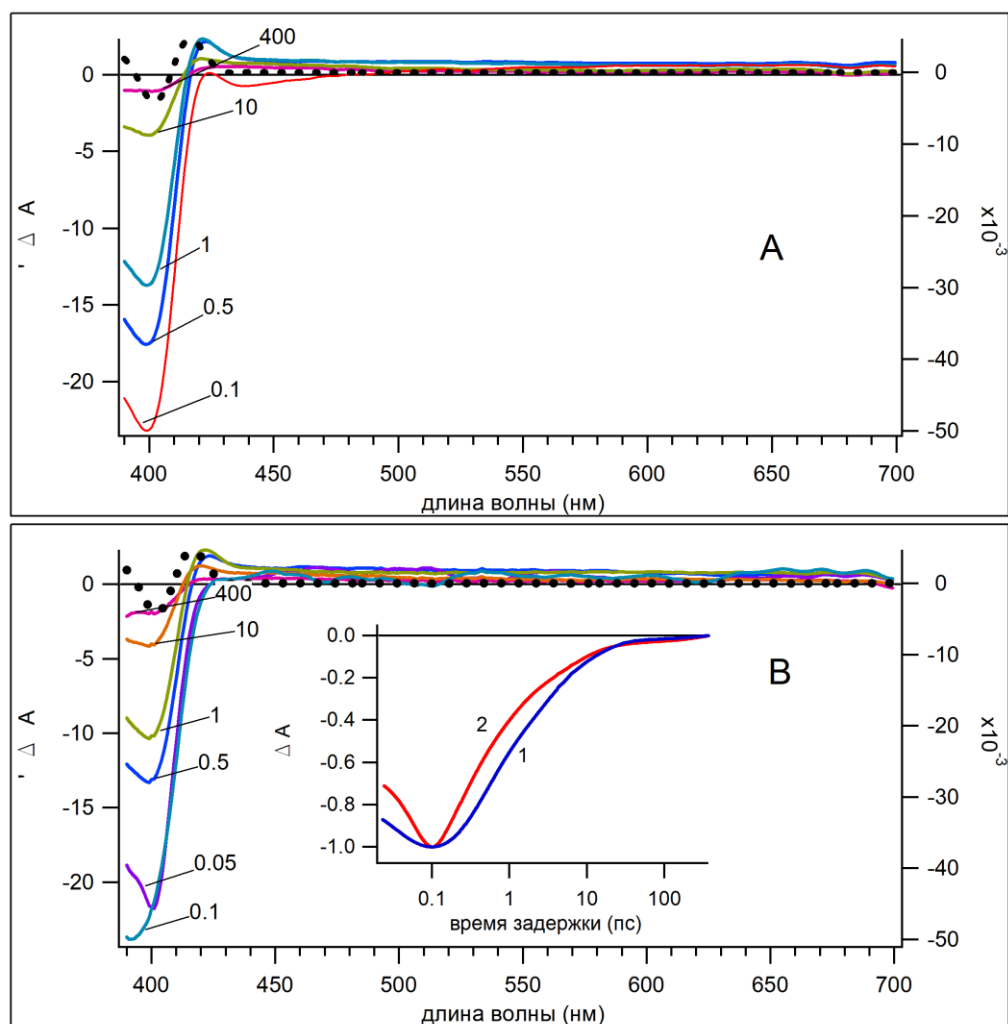


Рисунок 28 – Спектры переходного поглощения КТ  $\text{Mn}^{2+}:\text{ZnCdS}/\text{ZnS}$ , растворенных в циклогексане (А) и пропиленкарбонате (В). На рисунке В на вставке показаны кинетики затухания BL1 для КТ, растворенных в циклогексане (линия 1) и в пропиленкарбонате (линия 2). Время задержки спектра в пикосекундах указано на рисунке. Штрих пунктиром показан спектр поглощения КТ в виде второй производной

Максимальная амплитуда сигнала BL1 достигается при временах задержки около 100 фс. Рост интенсивности BL1 определяется скоростью заселения электронного уровня  $1\text{Se}$  за счет сверхбыстрой внутризонной релаксации носителей из вышележащих (второго и третьего) экситонных состояний. По мере дезактивации высокоэнергетических экситонов в спектрах КТ регистрируется дополнительный отрицательный сигнал ( $\Delta A < 0$ ) в длинноволновой области от 420 до  $\sim 475$  нм. Поскольку этот спектральный диапазон традиционно связывают

с дефектами структуры, наблюдаемое выцветание может быть обусловлено как заполнением глубоких ловушек (приводящим к снижению их собственного поглощения), так и стимулированным излучением (SE) с данных локализованных состояний. Этот эффект выражен наиболее ярко в водной среде.

Из рисунка 28 видно, что тушение полосы BL1 происходит в пикосекундном временном диапазоне. Это обусловлено уменьшением заселенности электронного состояния  $1Se$  вследствие переноса электрона на ионы марганца и на ловушечные состояния. Влияние диэлектрической проницаемости среды на скорость переноса заряда в КТ можно оценить при сравнении динамики полос в неполярном циклогексане и полярном пропиленкарбонате. На качественном уровне различия в затухании полосы BL1 малозаметны, однако их можно четко выявить при детальном анализе соответствующих кинетических кривых. На вставке к рисунку 28 приведены кинетики затухания полосы BL1 в циклогексане и пропиленкарбонате. На начальном интервале 0.05–0.1 пс наблюдается рост амплитуды сигнала BL1, обусловленный внутризонной релаксацией носителей из вышележащих экситонных состояний с последующим заселением уровня  $1Se$ . Как видно из графика, варьирование диэлектрической проницаемости среды оказывает слабый эффект на скорость спада амплитуды BL1 при временах задержки более 0.1 пс. Кинетика дезактивации носит мультиэкспоненциальный характер, что типично для коллоидных растворов КТ. Для количественной оценки времен затухания было выполнено численное обратное преобразование Лапласа. Полученные характеристические времена затухания BL1 составили 0.52, 7.2 и 51.8 пс для КТ в циклогексане и 0.37, 3.73 и 13.9 пс — в пропиленкарбонате. Полученные времена свидетельствуют об ускорении процессов рекомбинации в пропиленкарбонате. Кроме того, стоит отметить, что изменения происходили как в медленных компонентах, которые характеризуют излучательную рекомбинацию, так и в быстрых компонентах, связанных с переносом заряда на марганец и мультиэкситонной Оже-рекомбинации.

Для более детального изучения влияния диэлектрической проницаемости на процессы Оже-рекомбинации в работе [81] нами был проведен анализ кинетики рекомбинации экситонов в КТ CdSe, растворенных в циклогексане и в воде при различных энергиях импульса накачки.

На рисунке 29 приведены спектры поглощения и флуоресценции КТ CdSe растворенных в воде и циклогексане. По спектрам видно, что изменение растворителя не привело к значительным изменениям в электронной структуре КТ. Кроме того, схожий квантовый выход флуоресценции свидетельствует, что сольватация КТ в воде не сопровождалась появлением ловушечных состояний. Характерные минимумы на второй производной спектра поглощения, характеризующее энергию экситонов, было схожим.

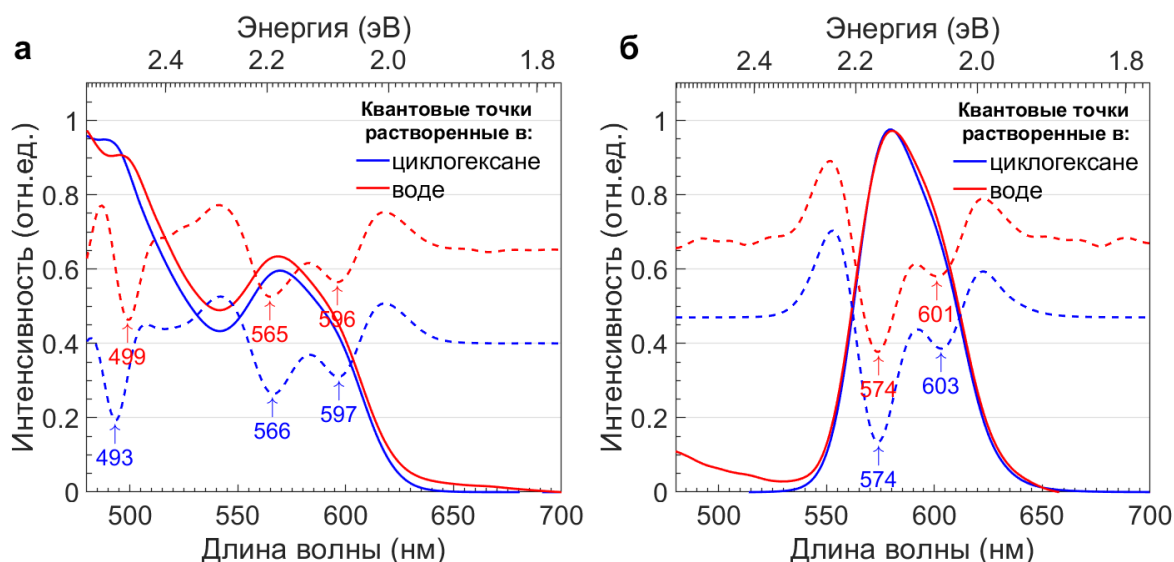


Рисунок 29 - Спектры поглощения и флуоресценции КТ CdSe растворенных в циклогексане и воде

Синяя линия на спектрах отвечает времени задержки 0,1 пс между импульсами накачки и зондирования. Как видно из рисунка 2, при возбуждении на длинах волн 490 и 495 нм амплитуда полос выцветания (BL) на начальном этапе растет вплоть до ~500 фс. Этот рост обусловлен релаксацией высокоэнергетических экситонов в состояние краевого экситона. Напротив, при возбуждении на 590 нм подобный рост практически отсутствует: спектры для времен задержки 0,1 и 1 пс различаются незначительно. Дальнейшее увеличение

задержки приводит к спаду амплитуды BL-полос, что связано с релаксацией краевых экситонов в основное состояние.

По спектрам видно, что качественных изменений при смене растворителя с циклогексана на воду не наблюдалось. Это говорит, о том, что процессы происходящие в обоих КТ имели схожую природу и подтвердило вывод, полученный из анализа спектров поглощения, что смена растворителя не привело к образованию ловушечных состояний.

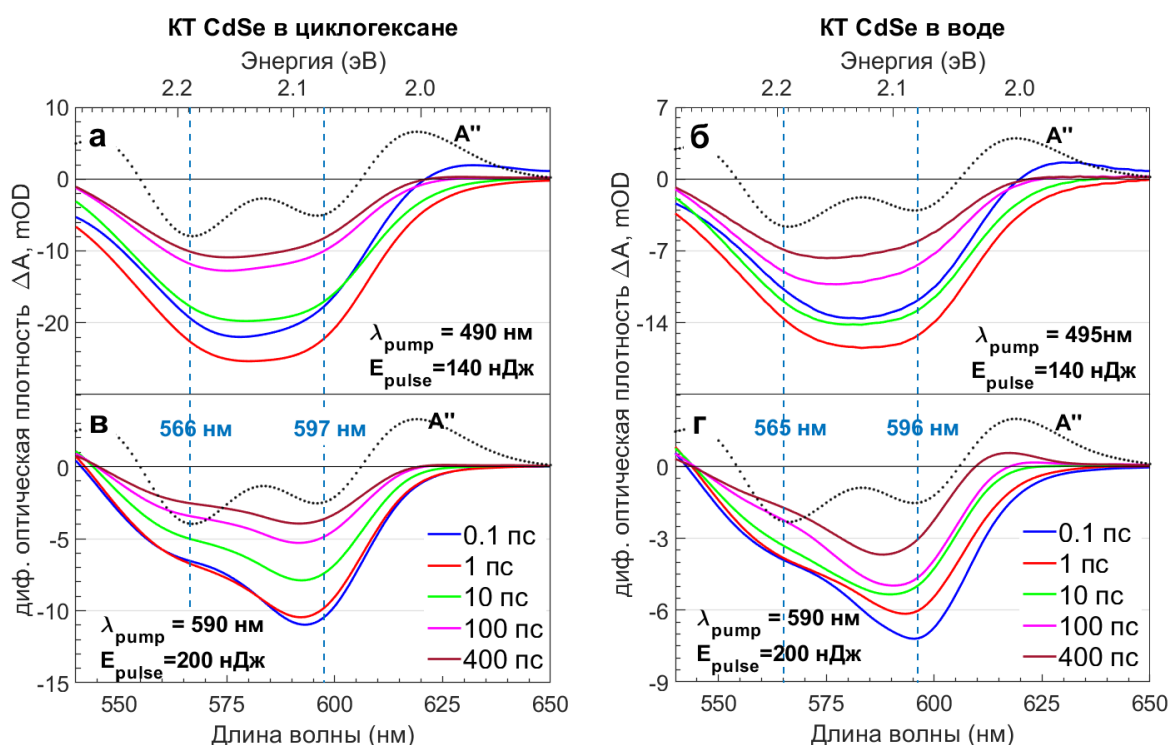


Рисунок 30 – Спектры переходного поглощения и флуоресценции КТ CdSe растворенных в циклогексане и воде

На рисунке 31 представлены кинетические кривые выцветания (BL) полосы краевого экситона (на длине волны зондирования 565 nm) в зависимости от энергии импульса накачки при резонансном возбуждении на 580 nm. Как и в случае «горячих» экситонов, увеличение энергии накачки приводит к росту амплитуды BL-сигнала, что обусловлено увеличением заселенности уровня 1S(e) [42]. Однако, в отличие от нерезонансного возбуждения, при накачке на 580 nm отсутствует выраженная фаза медленного нарастания сигнала на

коротких временах задержки. Начальный этап формирования амплитуды происходит практически мгновенно (в пределах приборной функции) и не зависит от энергии возбуждения, после чего наблюдается чистая релаксация краевого экситона. Для детального анализа этой сверхбыстрой динамики временная шкала на рисунке 31 разделена: участок от 0 до 1 пс представлен в линейном масштабе, а после 1 пс — в логарифмическом. Из приведенных данных видно, что скорость последующей релаксации возрастает по мере увеличения амплитуды BL-полосы, что прямо указывает на нелинейный характер кинетики затухания.

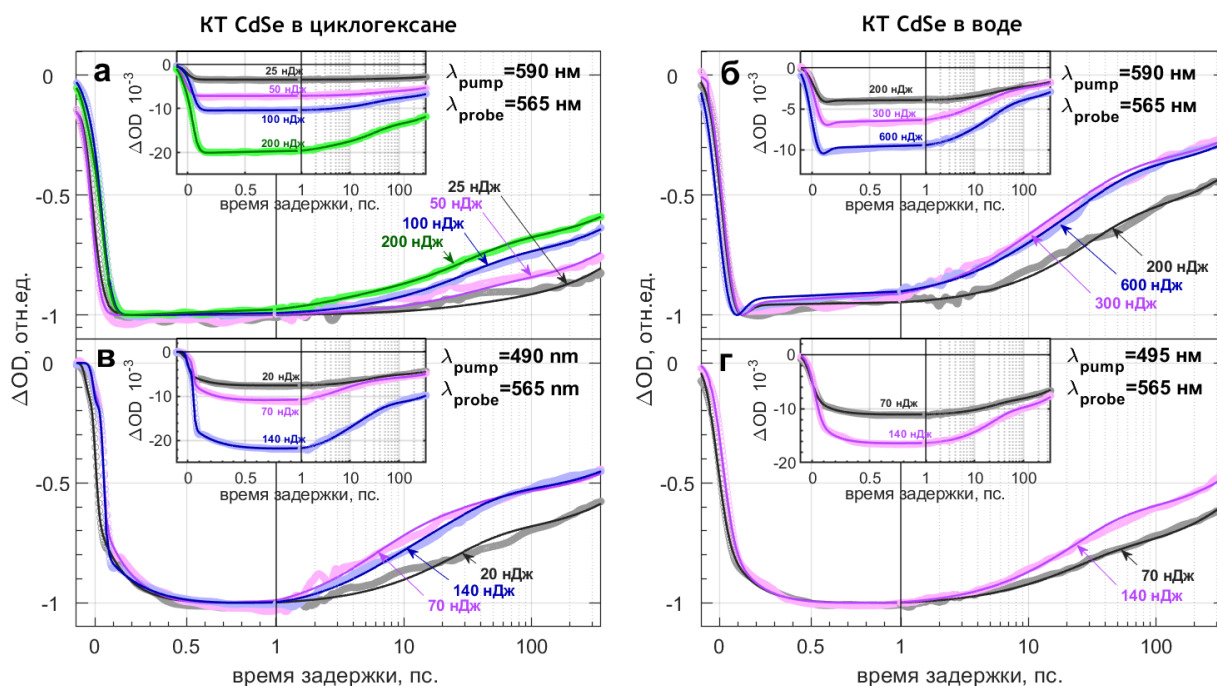


Рисунок 31 – Кинетики полосы BL KT CdSe

Спектры переходного поглощения при возбуждении 590 нм (рис. 30) характеризуются наличием полос выцветания (BL) при 565–566 и 596–597 нм, которые сливаются в одну полосу при переходе к накачке 490/495 нм. Данное спектральное различие, вероятно, связано с разной величиной биэкситонных взаимодействий при генерации краевых и «горячих» экситонов [99]. При возбуждении 490 нм в циклогексановых и водных растворах КТ также

регистрируются слабые полосы поглощения  $\Delta A(\lambda, t) > 0$  в области 620–650 нм; в водном образце эта полоса сохраняется и при накачке 590 нм. Быстрая фаза релаксации «горячих» экситонов (накачка 490/495 нм), вызывающая рост амплитуды BL краевого экситона, может определяться внутризонным Оже-переходом электрона  $1P(e)$  на  $1S(e)$  с одновременным рассеянием дырки на глубокие уровни.

Кинетики краевого экситона были промоделированы согласно уравнению (...) для всех кинетических кривых, полученных при разных энергиях накачки и возбуждении как «горячих», так и краевых экситонов. Результат фитинга представлен на рисунке 31 сплошными линиями. Получившиеся параметры констант скорости представлены в таблице 3.

Согласно представленным в таблице данным, скорость релаксации «горячих» экситонов практически не зависит от энергии накачки и составляет 0,15–0,23 пс. Этот параметр также инвариантен по отношению к природе растворителя (вода или циклогексан). Данный факт позволяет предположить, что рекомбинационные процессы «горячих» экситонов не конкурируют с быстрой фазой релаксации  $\tau_1$ , обусловленной внутризонным Оже-переходом электрона с уровня  $1P(e)$  на  $1S(e)$  и одновременным рассеянием дырки на более глубокие уровни.

В случае кинетики первого порядка время жизни краевого экситона  $\tau_1$  определяется процессами излучательной рекомбинации и/или захватом электронов с уровня  $1S(e)$  на ловушечные состояния. В этих условиях Оже-рекомбинационные каналы для краевого экситона начинают конкурировать с  $\tau_1$ , что приводит к явной зависимости кинетики затухания полосы выцветания (BL) от энергии возбуждения (рисунок 31).

Как видно из таблицы 3, для водных и циклогексановых образцов характерные времена релаксации одиночного экситона и константы скорости рекомбинации краевого экситона практически не зависят ни от длины волны возбуждающего импульса, ни от используемого растворителя.

Таблица 3 - характерные времена релаксации одиночного экситона и константы скорости рекомбинации краевого экситона для водных и циклогексановых образцов

|                                    | CdSe циклогексан                                |           |           |           |                    |           |           | CdSe вода          |           |           |                        |       |
|------------------------------------|-------------------------------------------------|-----------|-----------|-----------|--------------------|-----------|-----------|--------------------|-----------|-----------|------------------------|-------|
|                                    | Возбуждение 590 нм                              |           |           |           | Возбуждение 490 нм |           |           | Возбуждение 590 нм |           |           | Возбуждени<br>е 495 нм |       |
|                                    | Energy, nJ                                      |           |           |           |                    |           |           |                    |           |           |                        |       |
|                                    | 25                                              | 50        | 100       | 200       | 20                 | 70        | 140       | 200                | 300       | 600       | 70                     | 140   |
| Рекомби<br>нация<br>экситоно<br>в. | $k_i = i/\tau_1 + k_{ex}^{Auger} i(i - 1)/2$    |           |           |           |                    |           |           |                    |           |           |                        |       |
| $\tau_0$ , пс                      | 0,0<br>06                                       | 0,0<br>03 | 0,0<br>07 | 0,0<br>07 | 0,1<br>7           | 0,1<br>6  | 0,2<br>1  | 0,0<br>02          | 0,0<br>02 | 0,0<br>02 | 0,15                   | 0,15  |
| $\tau_1$ , пс                      | 1927,0                                          |           |           |           | 1613,9             |           |           | 930,90             |           |           | 1154,0                 |       |
| $1/k_{ex}^{Auger}$ ,<br>пс         | 26,8                                            |           |           |           | 21,9               |           |           | 27,2               |           |           | 22,3                   |       |
| A1, %                              | 96,<br>11                                       | 88,<br>77 | 76,<br>99 | 71,<br>79 | 71,<br>39          | 55,<br>40 | 54,<br>38 | 63,<br>36          | 41,<br>64 | 44,<br>52 | 78,7<br>1              | 63,56 |
| A2, %                              | 3,8<br>9                                        | 11,<br>23 | 23,<br>01 | 22,<br>24 | 21,<br>11          | 11,<br>18 | 29,<br>39 | 36,<br>64          | 34,<br>06 | 40,<br>96 | 21,2<br>9              | 36,44 |
| A3, %                              | 0                                               | 0         | 0         | 5,9<br>7  | 7,5<br>0           | 33,<br>42 | 16,<br>23 | 0                  | 24,<br>30 | 14,<br>52 | 0                      | 0     |
| A4, %                              | 0                                               | 0         | 0         | 0         | 0                  | 0         | 0         | 0                  | 0         | 0         | 0                      | 0     |
| Рекомби<br>нация<br>е, h пар.      | $k_i = i/\tau_1 + k_{e,h}^{Auger} i^2(i - 1)/2$ |           |           |           |                    |           |           |                    |           |           |                        |       |
| $\tau_0$ , пс                      | 0,0<br>28                                       | 0,0<br>10 | 0,0<br>06 | 0,0<br>10 | 0,1<br>5           | 0,1<br>7  | 0,2<br>3  | 0,0<br>03          | 0,0<br>02 | 0,0<br>04 | 0,15                   | 0,16  |
| $\tau_1$ , пс                      | 1981,2                                          |           |           |           | 1742,7             |           |           | 952,3              |           |           | 1154,0                 |       |
| $1/k_{e,h}^{Auger}$ ,<br>пс        | 59,2                                            |           |           |           | 47,4               |           |           | 56,9               |           |           | 44,6                   |       |
| A1, %                              | 95,<br>91                                       | 88,<br>18 | 76,<br>42 | 69,<br>73 | 70,<br>93          | 53,<br>52 | 52,<br>91 | 62,<br>65          | 40,<br>62 | 43,<br>55 | 78,7<br>1              | 63,56 |
| A2, %                              | 4,0<br>9                                        | 11,<br>82 | 21,<br>91 | 23,<br>66 | 29,<br>07          | 16,<br>69 | 30,<br>71 | 37,<br>35          | 36,<br>29 | 41,<br>65 | 21,2<br>9              | 36,44 |
| A3, %                              | 0                                               | 0         | 1,6<br>7  | 0,0<br>1  | 0                  | 29,<br>78 | 16,<br>38 | 0                  | 23,<br>09 | 14,<br>79 | 0                      | 0     |
| A4, %                              | 0                                               | 0         | 0         | 6,6<br>1  | 0                  | 0         | 0         | 0                  | 0         | 0         | 0                      | 0     |

## 5.2 Влияние растворителя на появление ловушечных состояний

Ловушечные состояния (ловушки) в полупроводниковых КТ – это локализованные энергетические уровни внутри запрещенной зоны, способные захватывать свободные носители заряда (электроны или дырки). Они возникают из-за дефектов кристаллической решетки, вакансий атомов или оборванных связей на поверхности наноструктуры. Ловушки существенно изменяют оптические и электрические свойства наноматериалов.

Полярный растворитель-вода может влиять на скорость редокс-тушения краевого экситона КТ на границе раздела нанокристалл/растворитель. Адсорбция молекул воды на поверхности КТ и/или гидролиз поверхности, может приводить к образованию ловушечных состояний, что может существенно повлиять на квантовый выход люминесценции [100].

Нами был обнаружен существенное снижение квантового выхода флуоресценции в КТ  $\text{Mn}^{2+}:\text{ZnCdS}/\text{ZnS}$  при смене растворителя с циклогексана на воду.

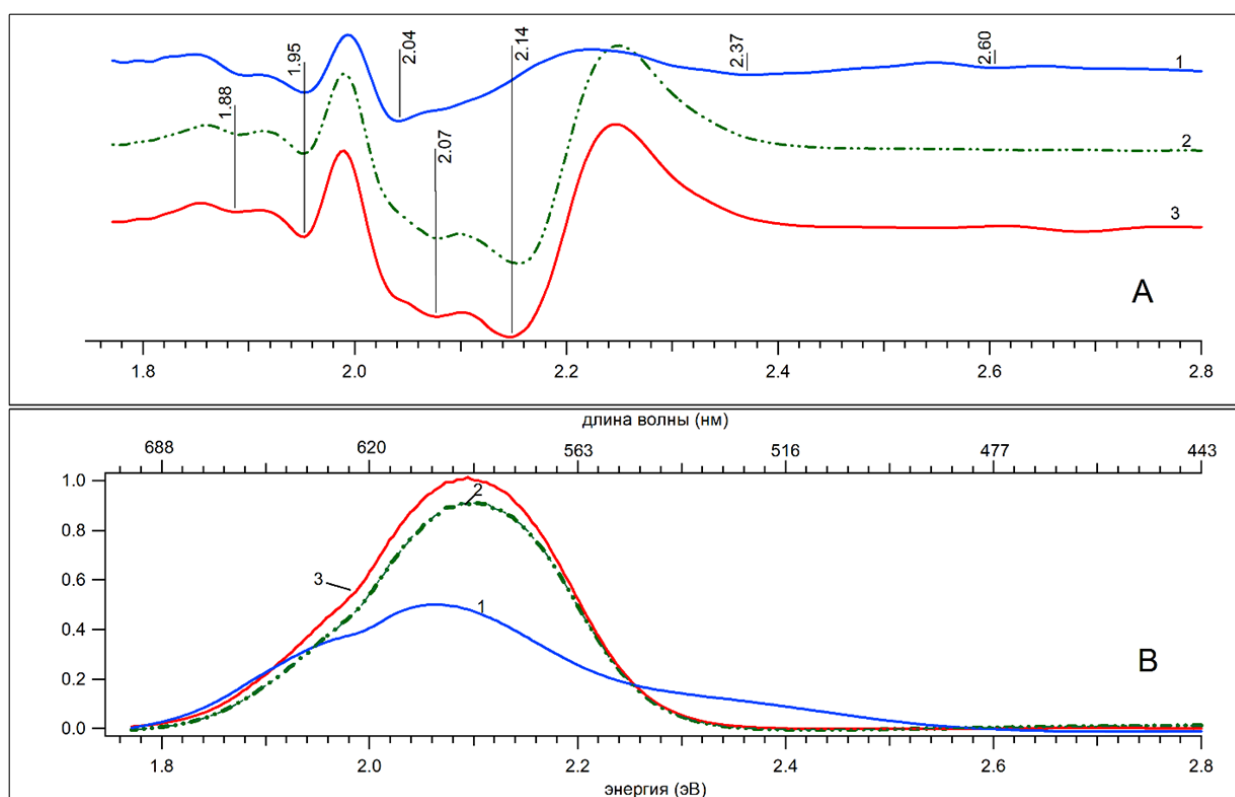


Рисунок 32 – Спектры люминесценции КТ  $\text{Mn}^{2+}:\text{ZnCdS}/\text{ZnS}$ , растворенных в воде (1), пропиленкарбонате (2) и циклогексане(3) при возбуждении 360 нм. А,

спектры люминесценции в виде второй производной. В, спектры люминесценции.

Рисунок 32 показывает спектры люминесценции КТ. КТ, растворенные в циклогексане и пропиленкарбонате люминесцируют с проявлением нескольких полос в области около 580 нм (2.14 эВ), которые хорошо разделяются в представлении спектра в виде второй производной (рис. 2а). Эта люминесценция соответствует переходу  $\text{Mn}^{2+}$  ( ${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^6\text{A}_1$ ) [101,102]. В водных растворах спектры люминесценции несколько отличаются от спектров в апротонных растворителях, но и в воде также наблюдаются близкие к апротонным растворителям полосы люминесценции  $\text{Mn}^{2+}:\text{ZnCdS}/\text{Zn}$  1.88, 1.95, 2.04 и 2.07, 2.14 эВ. Различие в спектрах  ${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^6\text{A}_1$  переходов между апротонными и протонными растворителями состоит в распределении по интенсивностям перечисленных полос. Изменения в кристаллической решетке могут приводить к смещению пика люминесценции марганца. В частности, в работе [103] было показано, что обработка КТ ZnS допированных марганцем тиолами при высокой температуре может привести к смещению эмиссии марганца в красную область. По аналогии с выводом работы можно предположить, что взаимодействие КТ  $\text{ZnCdS}/\text{ZnS}$  с водой является причиной изменения спектра люминесценции марганца. Также ранее, в спектрах ЭПР для данных образцов КТ было показано, что с может распределяться между ядром и поверхностью [73]. Для исследуемого образца характерно положение марганца в ядре и в оболочке. Взаимодействие марганца с водой может приводить к наблюдаемым изменениям в интенсивностях пиков  ${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^6\text{A}_1$ . Также в воде наблюдаются дополнительные полосы люминесценции, которые отсутствуют в спектрах апротонных растворителей. Например, полосы в более коротковолновом диапазоне около 517 нм (2.37 эВ) и 480 нм (2.65 эВ), которые лежат вне диапазона переходов марганца. Эти полосы, по-видимому, следует отнести к люминесценции ловушечных состояний  $\text{ZnCdS}/\text{ZnS}$ .

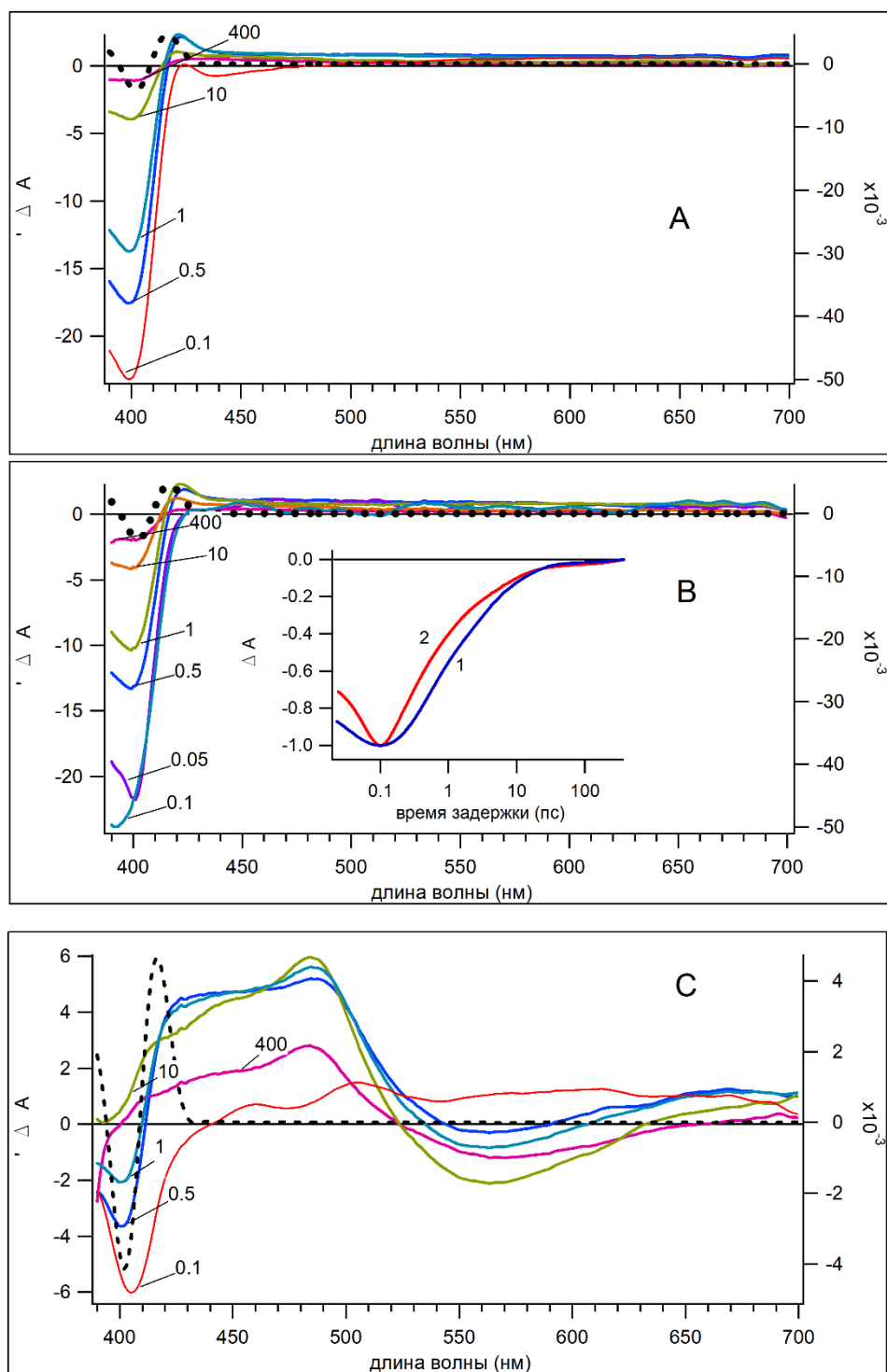


Рисунок 33 – Спектры переходного поглощения КТ  $\text{Mn}^{2+}:\text{ZnCdS}/\text{ZnS}$ , растворенных в циклогексане (А), пропиленкарбонате (В) и воде (С). На рисунке В на вставке показаны кинетики затухания BL1 для КТ, растворенных в циклогексане (линия 1) и в пропиленкарбонате (линия 2). Время задержки спектра в пикосекундах указано на рисунке. Штрих пунктиром показан спектр поглощения КТ в виде второй производной

Были получены спектры рамановского рассеяния для образцов КТ структуры ядро-оболочка ( $\text{Mn}:\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}/\text{ZnS}$ ), растворенных в воде и циклогексане (рисунок 34). Наиболее интенсивный пик в обоих образцах виден при сдвиге  $\sim 330 \text{ см}^{-1}$ . Данный пик относится к продольному оптическому фонону (1LO)  $\text{ZnCdS}$  [104–106]. Первый обертоном (2LO) оптического фонона наблюдался для обоих образцов в районе  $660 \text{ см}^{-1}$ . Заметно, что соотношения интенсивностей 1LO и 2LO в образцах заметно отличается. Соотношение интенсивностей 2LO и LO сильно связано с силой электрон-фононного взаимодействия в КТ. В циклогексане хорошо видно плечо в районе  $340 \text{ см}^{-1}$ , вероятно, относящееся к оптическому фонону  $\text{ZnS}$  оболочки. Полоса  $224 \text{ см}^{-1}$  принадлежит продольному оптическому фонону поверхности. Полосы  $270$  и  $284 \text{ см}^{-1}$  относятся к продольным оптическим фононам (ТО). Интенсивные полосы  $407$  и  $423 \text{ см}^{-1}$  предположительно могут принадлежать рассеиванию второго порядка, которое состоит из поперечных акустических (ТА) и продольных оптических (ЛО):  $\text{LO} + \text{ТА}$  фонон[106].

Одним из предполагаемых механизмов влияние воды на КТ может быть гидратирование поверхности КТ ионами  $\text{OH}^-$  или  $\text{H}^+$ . Данный эффект наблюдался в работе [107] на объемном материале  $\text{ZnS}$ . Было показано, что в зависимости от стехиометрического соотношения ионов  $\text{S}^{2-}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  на поверхности будут адсорбироваться ионы  $\text{OH}^-$  и/или  $\text{H}^+$ . Несмотря на наличие стабилизатора в КТ возможен схожий механизм модификации поверхности. Маркером такого процесса может выступать слабая полоса рассеивания в районе  $385 \text{ см}^{-1}$ , которая соответствует симметричному колебанию  $\text{Zn-O}$  [108]. Кроме того, в воде может происходить процесс окисления сульфида. Результатом этого процесса может быть вымывание  $\text{SO}_4^{2-}$  с кристалла и образование вакантных  $\text{Zn}^{2+}$ , на которых дополнительно могут адсорбироваться гидроксиды  $\text{OH}^-$ . Подтверждением такого процесса является интенсивный пик  $625 \text{ см}^{-1}$ , соответствующий колебанию  $\text{SO}_4^{2-}$ .

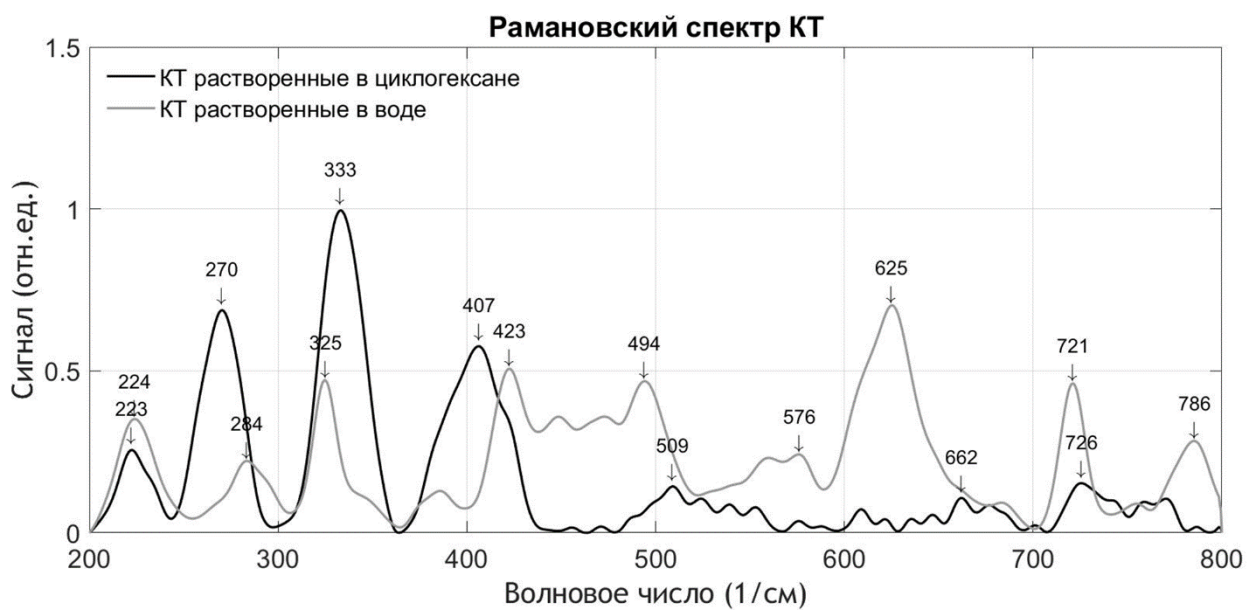


Рисунок 34 – Усредненные спектры комбинированного рассеивания КТ, растворенных в циклогексане (черные спектр), и КТ, растворенных в воде (серый спектр)

## 6 Заключение

В ходе проведенного исследования были успешно решены поставленные задачи и получены фундаментальные научные результаты. В частности, были определены ключевые закономерности Оже-релаксации «горячих» носителей заряда и установлено, что скорость данного процесса инвариантна к энергии импульса накачки, определяющей среднее число возбужденных экситонов. Процесс релаксации количественно описывается соответствующей константой с характерными временами в диапазоне 0,15–0,3 пс. Для глубокого теоретического анализа кинетики затухания краевого экситона в квантовых точках (КТ) был разработан и внедрен оригинальный стохастический математический аппарат. В отличие от классических детерминированных моделей, данный подход позволил строго разделить и квантифицировать параллельно протекающие процессы мультиэкситонной Оже-рекомбинации, обусловленной размером ядра, и излучательной одноэкситонной рекомбинации. Высокая валидность разработанной модели подтверждается отличной сходимостью полученных констант излучательной (~1–4 нс) и Оже-рекомбинации (~20–100 пс) с экспериментальными данными по временам жизни флуоресценции КТ и известными литературными оценками.

Важным этапом работы стало раскрытие физико-химической природы тушения люминесценции КТ в водных средах за счет обнаружения механизма индуцирования глубоких электронных ловушек на поверхности КТ молекулами воды. Было установлено, что субпикосекундный захват электронов данными поверхностными состояниями выступает в качестве эффективного конкурирующего канала по отношению к резонансному внутрицентровому переносу энергии на ионы допанта ( $\text{Mn}^{2+}$ ). Применение созданной стохастической модели также позволило детально выявить влияние диэлектрической проницаемости растворителя на кинетику рекомбинации. На примере КТ CdSe было доказано, что наблюдаемый рост интегральной скорости рекомбинации при изменении свойств среды обусловлен исключительно интенсификацией одноэкситонной излучательной рекомбинации, в то время как

константы скорости мультиэкситонной Оже-рекомбинации остаются неизменными. Наконец, в работе впервые обнаружен и обоснован механизм экситонного фотокатализа на допированных структурах.

## Список литературы

1. Kambhampati P. Hot exciton relaxation dynamics in semiconductor quantum dots: Radiationless transitions on the nanoscale // Journal of Physical Chemistry C. American Chemical Society, 2011. T. 115, № 45. С. 22089–22109.
2. Harrison P., Valavanis A. Quantum Wells, Wires and Dots // Quantum Wells, Wires and Dots. Wiley, 2016.
3. Alivisatos A. P. Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots // Science (1979). American Association for the Advancement of Science, 1996. T. 271, № 5251. С. 933–937.
4. Smith A. M., Nie S. Semiconductor nanocrystals: structure, properties, and band gap engineering // Acc. Chem. Res. Acc Chem Res, 2010. T. 43, № 2. С. 190–200.
5. Ekimov A. I., Onushchenko A. A. Quantum Size Effect in Three-Dimensional Microscopic Semiconductor Crystals // JETP Letters 2023 118:1. Springer, 2023. T. 118, № 1. С. S15–S17.
6. Brus L. E. Electron-electron and electronhole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state Related Articles // Citation: J. Chem. Phys. 1984. T. 80. С. 4403.
7. A. L. Efros, Al. L. Efros, “Interband Absorption of Light in a Semiconductor Sphere, Soviet Physics - Semiconductors. Vol. 16, No. 7, 1982, pp. 772-775. - References - Scientific Research Publishing [Электронный ресурс]. URL: <https://www.scirp.org/reference/referencespapers?referenceid=205919> (дата обращения: 25.05.2026).
8. Yeo H. и др. First-principles-derived effective mass approximation for the improved description of quantum nanostructures // Journal of Physics: Materials. IOP Publishing, 2020. T. 3, № 3. С. 034012.
9. Reimann S. M., Manninen M. Electronic structure of quantum dots // Rev. Mod. Phys. American Physical Society, 2002. T. 74, № 4. С. 1283.

10. Brus L. E. Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state // J. Chem. Phys. 1984. T. 80, № 9. C. 4403–4409.
11. Efros A. L. и др. Band-edge exciton in quantum dots of semiconductors with a degenerate valence band: Dark and bright exciton states // Phys. Rev. B. American Physical Society, 1996. T. 54, № 7. C. 4843.
12. Norris D., Bawendi M. Measurement and assignment of the size-dependent optical spectrum in CdSe quantum dots // Phys. Rev. B. American Physical Society, 1996. T. 53, № 24. C. 16338.
13. Efros A. L. и др. The Electronic Structure of Semiconductor NANOCRYSTALS // AnRMS. Annual Reviews Inc, 2000. T. 30. C. 475–521.
14. Sercel P. C., Vahala K. J. Analytical formalism for determining quantum-wire and quantum-dot band structure in the multiband envelope-function approximation // Phys. Rev. B. American Physical Society, 1990. T. 42, № 6. C. 3690.
15. Ekimov A. I. и др. Absorption and intensity-dependent photoluminescence measurements on CdSe quantum dots: assignment of the first electronic transitions // JOSA B, Vol. 10, Issue 1, pp. 100-107. Optica Publishing Group, 1993. T. 10, № 1. C. 100–107.
16. Vogl P., Hjalmarson H. P., Dow J. D. A Semiempirical tight-binding theory of the electronic structure of semiconductors // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 1983. T. 44, № 5. C. 365–378.
17. Slater J. C., Koster G. F. Simplified LCAO Method for the Periodic Potential Problem // Physical Review. American Physical Society, 1954. T. 94, № 6. C. 1498.
18. Santoprete R. и др. Tight-binding study of the influence of the strain on the electronic properties of InAs/GaAs quantum dots // Phys. Rev. B. American Physical Society, 2003. T. 68, № 23. C. 235311.
19. Jancu J. M. и др. Empirical  $\langle \mathbf{r} \rangle$

- $\langle \sigma_{\text{pds}} \rangle$  tight-binding calculation for cubic semiconductors: Gen... // Phys. Rev. B. American Physical Society, 1998. T. 57, № 11. C. 6493.
20. Lippens P. E., Lannoo M. Calculation of the band gap for small CdS and ZnS crystallites // Phys. Rev. B. American Physical Society, 1989. T. 39, № 15. C. 10935.
  21. Califano M., Franceschetti A., Zunger A. Temperature Dependence of Excitonic Radiative Decay in CdSe Quantum Dots: The Role of Surface Hole Traps // Nano Lett. American Chemical Society, 2005. T. 5, № 12. C. 2360–2364.
  22. Franceschetti A., Zunger A. Direct Pseudopotential Calculation of Exciton Coulomb and Exchange Energies in Semiconductor Quantum Dots // Phys. Rev. Lett. American Physical Society, 1997. T. 78, № 5. C. 915.
  23. Wang L. W., Zunger A. Pseudopotential calculations of nanoscale CdSe quantum dots // Phys. Rev. B. American Physical Society, 1996. T. 53, № 15. C. 9579.
  24. Pseudopotential Theory of Semiconductor Quantum Dots - Zunger - 2001 - physica status solidi (b) - Wiley Online Library [Электронный ресурс]. URL: [https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/\(SICI\)1521-3951\(200104\)224:3%3C727::AID-PSSB727%3E3.0.CO;2-9](https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/(SICI)1521-3951(200104)224:3%3C727::AID-PSSB727%3E3.0.CO;2-9) (дата обращения: 28.05.2026).
  25. Andrews D. L., Demidov A. A. An Introduction to Laser Spectroscopy: Second Edition. 2012. C. 240.
  26. Kramers-Kronig Relations in Optical Materials Research // Kramers-Kronig Relations in Optical Materials Research. Springer-Verlag, 2005.
  27. Berera R., van Grondelle R., Kennis J. T. M. Ultrafast transient absorption spectroscopy: principles and application to photosynthetic systems // Photosynthesis Research 2009 101:2. Springer, 2009. T. 101, № 2. C. 105–118.

28. Jumper C. C. и др. Broad-Band Pump-Probe Spectroscopy Quantifies Ultrafast Solvation Dynamics of Proteins and Molecules // J. Phys. Chem. Lett. J Phys Chem Lett, 2016. Т. 7, № 22. С. 4722–4731.
29. Kobayashi T. . Ultrashort pulse lasers and ultrafast phenomena. CRC Press, 2023. С. 681.
30. Jumper C. C. и др. Broad-Band Pump-Probe Spectroscopy Quantifies Ultrafast Solvation Dynamics of Proteins and Molecules // J. Phys. Chem. Lett. J Phys Chem Lett, 2016. Т. 7, № 22. С. 4722–4731.
31. Barbara P. F., Jarzeba W. ULTRAFAST PHOTOCHEMICAL INTRAMOLECULAR CHARGE AND EXCITED STATE SOLVATION // Advances in Photochemistry: Volume 15. wiley, 2007. Т. 15. С. 1–68.
32. Kramers-Kronig Relations in Optical Materials Research // Kramers-Kronig Relations in Optical Materials Research. Springer-Verlag, 2005.
33. Scholes G. D. и др. Lessons from nature about solar light harvesting // Nat. Chem. Nat Chem, 2011. Т. 3, № 10. С. 763–774.
34. Van Stokkum I. H. M., Larsen D. S., Van Grondelle R. Global and target analysis of time-resolved spectra // Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics. Elsevier, 2004. Т. 1657, № 2–3. С. 82–104.
35. Olaechea L. M. и др. Spatially Resolved Production of Platinum Nanoparticles in Metallosupramolecular Polymers // J. Am. Chem. Soc. American Chemical Society, 2020. Т. 142, № 1. С. 342–348.
36. Zewail A. H. Femtochemistry: Atomic-Scale Dynamics of the Chemical Bond† // Journal of Physical Chemistry A. American Chemical Society , 2000. Т. 104, № 24. С. 5660–5694.
37. Klimov V., Bolivar P. H., Kurz H. Ultrafast carrier dynamics in semiconductor quantum dots // Phys. Rev. B. American Physical Society, 1996. Т. 53, № 3. С. 1463.
38. Shah J. Ultrafast Spectroscopy of Semiconductors and Semiconductor Nanostructures (Springer Series in Solid-State Sciences). Springer, 1999. С. 522.

39. Klimov V. I. и др. Electron and hole relaxation pathways in semiconductor quantum dots // Phys. Rev. B. American Physical Society, 1999. T. 60, № 19. C. 13740.
40. Scholes G. D., Rumbles G. Excitons in nanoscale systems // Nat. Mater. Nat Mater, 2006. T. 5, № 9. C. 683–696.
41. Klimov V. I. Mechanisms for photogeneration and recombination of multiexcitons in semiconductor nanocrystals: implications for lasing and solar energy conversion // J. Phys. Chem. B. J Phys Chem B, 2006. T. 110, № 34. C. 16827–16845.
42. Klimov V. I. Spectral and dynamical properties of multiexcitons in semiconductor nanocrystals // Annu. Rev. Phys. Chem. Annual Reviews Inc., 2007. T. 58, № Volume 58, 2007. C. 635–673.
43. Bonati C. и др. Spectral and dynamical characterization of multiexcitons in colloidal CdSe semiconductor quantum dots // Phys. Rev. B. American Physical Society, 2005. T. 71, № 20. C. 205317.
44. Caruge J. M. и др. Transient photoluminescence and simultaneous amplified spontaneous emission from multiexciton states in  $\text{CdSe}$  // Phys. Rev. B. American Physical Society, 2004. T. 70, № 8. C. 085316.
45. Ruhman S. Solving Quantum-Dot Excitonic Riddles with Absolute Pump–Probe Spectroscopy // J. Phys. Chem. Lett. American Chemical Society, 2021. T. 12, № 38. C. 9336–9343.
46. Gesuele F. и др. Ultrafast Supercontinuum Spectroscopy of Carrier Multiplication and Biexcitonic Effects in Excited States of PbS Quantum Dots // Nano Lett. American Chemical Society, 2012. T. 12, № 6. C. 2658–2664.
47. Kosionis S. G., Paspalakis E. Pump-probe response and four-wave mixing in quantum dot exciton-biexciton – metal nanoparticle hybrid // Physica E Low. Dimens. Syst. Nanostruct. North-Holland, 2024. T. 157. C. 115845.

48. Sie E. J. и др. Observation of Intervalley Biexcitonic Optical Stark Effect in Monolayer WS<sub>2</sub> // Nano Lett. American Chemical Society, 2016. Т. 16, № 12. С. 7421–7426.
49. Thrupthika T. и др. Investigating the Pump Fluence and Mn Doping Dependence in Biexciton Generation in CdTe QDs and Their Dynamics through Transient Absorption Spectroscopy // The Journal of Physical Chemistry C. American Chemical Society, 2025. Т. 129, № 7. С. 3614–3625.
50. Wolpert C. и др. Ultrafast coherent spectroscopy of a single self-assembled quantum dot // Phys. Status Solidi B Basic Res. Wiley-VCH Verlag, 2012. Т. 249, № 4. С. 721–730.
51. Lienau C., Elsaesser T. Ultrafast Coherent Spectroscopy of Single Semiconductor Quantum Dots. Springer, Berlin, Heidelberg, 2008. С. 301–328.
52. Zegrya G. G., Samosvat D. M. Mechanisms of Auger recombination in semiconducting quantum dots // Journal of Experimental and Theoretical Physics 2007 104:6. Springer, 2007. Т. 104, № 6. С. 951–965.
53. Beard M. C. Multiple exciton generation in semiconductor quantum dots // Journal of Physical Chemistry Letters. American Chemical Society, 2011. Т. 2, № 11. С. 1282–1288.
54. Sadhukhan S. и др. Evolution of high efficiency passivated emitter and rear contact (PERC) solar cells // Sustainable Developments by Artificial Intelligence and Machine Learning for Renewable Energies. Elsevier, 2022. С. 63–129.
55. Melnychuk C., Guyot-Sionnest P. Multicarrier dynamics in quantum dots // Chem. Rev. American Chemical Society, 2021. Т. 121, № 4. С. 2325–2372.
56. Park Y. S. и др. Auger Recombination of Biexcitons and Negative and Positive Trions in Individual Quantum Dots // ACS Nano. American Chemical Society, 2014. Т. 8, № 7. С. 7288–7296.
57. Zegrya G. G., Samosvat D. M. Mechanisms of Auger recombination in semiconducting quantum dots // Journal of Experimental and Theoretical Physics 2007 104:6. Springer, 2007. Т. 104, № 6. С. 951–965.

58. Htoon H. и др. Effect of Zero- to One-Dimensional Transformation on Multiparticle Auger Recombination in Semiconductor Quantum Rods // *Phys. Rev. Lett. American Physical Society*, 2003. Т. 91, № 22. С. 227401.
59. Klimov V. I. и др. Optical gain and stimulated emission in nanocrystal quantum dots // *Science* (1979). American Association for the Advancement of Science, 2000. Т. 290, № 5490. С. 314–317.
60. Yang G. и др. Size-dependent Auger recombination in CdSe quantum dots studied by transient absorption spectroscopy // *Journal of the Chinese Chemical Society. Chinese Chemical Society Taiwan*, 2021. Т. 68, № 11. С. 2054–2059.
61. Zenatti D., Kambhampati P. Optical gain in colloidal quantum dots is limited by biexciton absorption, not biexciton recombination. 2026.
62. García-Santamaría F. и др. Suppressed Auger Recombination in “Giant” Nanocrystals Boosts Optical Gain Performance // *Nano Lett. American Chemical Society*, 2009. Т. 9, № 10. С. 3482–3488.
63. Nadtochenko V. A., Rubtsov I. V. Stochastic description of the quenching kinetics of the triplet pheophytin in liposomes. // *Khim. Fiz.* 1988. Т. 7. С. 1208–1214.
64. Barzykin A. V., Tachiya M. Stochastic models of charge carrier dynamics in semiconducting nanosystems // *Journal of Physics: Condensed Matter. IOP Publishing*, 2007. Т. 19, № 6. С. 065105.
65. AbouElhamd A. R., Al-Sallal K. A., Hassan A. Review of Core/Shell Quantum Dots Technology Integrated into Building’s Glazing // *Energies* 2019, Vol. 12, Page 1058. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2019. Т. 12, № 6. С. 1058.
66. Piryatinski A. и др. Effect of Quantum and Dielectric Confinement on the Exciton–Exciton Interaction Energy in Type II Core/Shell Semiconductor Nanocrystals // *Nano Lett. American Chemical Society*, 2006. Т. 7, № 1. С. 108–115.

67. Marcus R. A. Electron transfer reactions in chemistry. Theory and experiment // *Rev. Mod. Phys.* American Physical Society, 1993. T. 65, № 3. С. 599.
68. Zhao H. и др. Reevaluating the effects of reorganization energy on electron transfer rate for quantum dot-molecular acceptor complexes in different solvents // *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* Elsevier B.V., 2019. T. 218. С. 237–242.
69. Vaxenburg R. и др. Nonradiative Auger Recombination in Semiconductor Nanocrystals // *Nano Lett.* American Chemical Society, 2015. T. 15, № 3. С. 2092–2098.
70. Zhu H. и др. Charge Transfer Dynamics from Photoexcited Semiconductor Quantum Dots // *Annu. Rev. Phys. Chem.* Annual Reviews Inc., 2016. T. 67, № Volume 67, 2016. С. 259–281.
71. Boatman E. M., Lisensky G. C., Nordell K. J. A Safer, Easier, Faster Synthesis for CdSe Quantum Dot Nanocrystals // *J. Chem. Educ.* Division of Chemical Education, 2005. T. 82, № 11. С. 1697–1699.
72. Nadtochenko V. и др. Ultrafast Spectroscopy of Fano-Like Resonance between Optical Phonon and Excitons in CdSe Quantum Dots: Dependence of Coherent Vibrational Wave-Packet Dynamics on Pump Fluence // *Nanomaterials* 2017, Vol. 7, Page 371. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2017. T. 7, № 11. С. 371.
73. Nadtochenko V. и др. Structural and optical properties of Mn<sup>2+</sup>-doped ZnCdS/ZnS core/shell quantum dots: New insights in Mn<sup>2+</sup> localization for higher luminescence sensing // *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* Elsevier, 2022. T. 429. С. 113946.
74. Kabachii Y. A. и др. Mn<sup>2+</sup>-doped ZnS–CdS alloy nanocrystals for the photocatalytic hydrogen evolution reaction // *Mendeleev Communications.* Elsevier, 2021. T. 31, № 3. С. 315–318.

75. Yu W. W. и др. Experimental determination of the extinction coefficient of CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals // *Chemistry of Materials*. American Chemical Society, 2003. Т. 15, № 14. С. 2854–2860.
76. Jasieniak J. и др. Re-examination of the size-dependent absorption properties of CdSe quantum dots // *Journal of Physical Chemistry C*. American Chemical Society, 2009. Т. 113, № 45. С. 19468–19474.
77. Shelaev I. V. и др. Femtosecond primary charge separation in *Synechocystis* sp. PCC 6803 photosystem I // *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics*. Elsevier, 2010. Т. 1797, № 8. С. 1410–1420.
78. Ryu J. и др. Relations between absorption, emission, and excited state chemical potentials from nanocrystal 2D spectra // *Sci. Adv.* American Association for the Advancement of Science, 2021. Т. 7, № 22. С. eabf4741.
79. Mukai K., Sugawara M. Optical Characterization of Quantum Dots // *Semiconductors and Semimetals*. Elsevier, 1999. Т. 60, № C. С. 183–208.
80. Giansante C. Surface Chemistry Impact on the Light Absorption by Colloidal Quantum Dots // *Chemistry*. Chemistry, 2021. Т. 27, № 58. С. 14359–14369.
81. Vasin A. A. и др. Descriptions of Edge Exciton Decay Dynamics in CdSe Quantum Dots Dissolved in Cyclohexane and Water Based on a Stochastic Model of Biexciton Recombination // *High Energy Chemistry* 2025 59:6. Springer, 2025. Т. 59, № 6. С. 586–592.
82. Nadtochenko V. и др. Fast kinetic laser spectroscopy of the exciton dynamics during photocatalytic ZnCdS/ZnCdS/ZnS QDs mediated hydrogen production // *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* Springer Science and Business Media Deutschland GmbH, 2023. Т. 129, № 2. С. 1–13.
83. Vasin A. A. и др. Relaxation of Multiple Excitons in ZnCdS and ZnCdS/ZnS Alloy Quantum Dots // *Russian Journal of Physical Chemistry B*. Pleiades Publishing, 2024. Т. 18, № 6. С. 1646–1650.

84. Xue J., Fujitsuka M., Majima T. Near Bandgap Excitation Inhibits the Interfacial Electron Transfer of Semiconductor/Cocatalyst // ACS Appl. Mater. Interfaces. ACS Appl Mater Interfaces, 2020. T. 12, № 5. C. 5920–5924.
85. Song L. и др. Boosting the Photocatalytic Activity and Resistance of Photostability of ZnS Nanoparticles // Inorg. Chem. Inorg Chem, 2022. T. 61, № 21. C. 8217–8225.
86. Tan J. Z. Y. и др. Development of photocatalysts and system optimization for CO<sub>2</sub> photoreduction // Nanostructured Photocatalysts: From Materials to Applications in Solar Fuels and Environmental Remediation. Elsevier, 2020. C. 39–73.
87. Vamvasakis I., Andreou E. K., Armatas G. S. Mesoporous Dual-Semiconductor ZnS/CdS Nanocomposites as Efficient Visible Light Photocatalysts for Hydrogen Generation // Nanomaterials. Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI), 2023. T. 13, № 17. C. 2426.
88. Xing C. и др. Band structure-controlled solid solution of Cd<sub>1-x</sub> Zn<sub>x</sub>S photocatalyst for hydrogen production by water splitting // Int. J. Hydrogen Energy. Pergamon, 2006. T. 31, № 14. C. 2018–2024.
89. Yang H., Holloway P. H. Efficient and Photostable ZnS-Passivated CdS:Mn Luminescent Nanocrystals // Adv. Funct. Mater. Wiley-VCH Verlag, 2004. T. 14, № 2. C. 152–156.
90. Talapin D. V. и др. CdSe/CdS/ZnS and CdSe/ZnSe/ZnS Core–Shell–Shell Nanocrystals // Journal of Physical Chemistry B. American Chemical Society, 2004. T. 108, № 49. C. 18826–18831.
91. Abdellah M. и др. Balancing Electron Transfer and Surface Passivation in Gradient CdSe/ZnS Core–Shell Quantum Dots Attached to ZnO // Journal of Physical Chemistry Letters. American Chemical Society, 2013. T. 4, № 11. C. 1760–1765.
92. Zhang C. и др. Understanding the features in the ultrafast transient absorption spectra of CdSe quantum dots // Chem. Phys. Elsevier, 2016. T. 481. C. 157–164.

93. Wang H. и др. Ultrafast exciton dynamics in CdSe quantum dots studied from bleaching recovery and fluorescence transients // J. Phys. Chem. B. J Phys Chem B, 2006. Т. 110, № 2. С. 733–737.
94. Virgili T. и др. Spectroscopic signature of trap states in assembled cdse nanocrystal hybrid films // Journal of Physical Chemistry C. American Chemical Society, 2012. Т. 116, № 30. С. 16259–16263.
95. Simeral L., Amey R. L. Dielectric properties of liquid propylene carbonate // Journal of Physical Chemistry. American Chemical Society, 1970. Т. 74, № 7. С. 1443–1446.
96. Barthel J., Feuerlein F. Dielectric properties of propylene carbonate and propylene carbonate solutions // J. Solution Chem. Kluwer Academic Publishers-Plenum Publishers, 1984. Т. 13, № 6. С. 393–417.
97. Hassan G. E. и др. Measurement of the physical properties of cyclohexane using a laser interferometric technique // Opt. Mater. (Amst). North-Holland, 1996. Т. 5, № 4. С. 327–332.
98. Chen J. и др. Quantum-State Renormalization in Semiconductor Nanoparticles // ACS Nano. American Chemical Society, 2024.
99. Moon H. и др. Stability of Quantum Dots, Quantum Dot Films, and Quantum Dot Light-Emitting Diodes for Display Applications // Advanced Materials. John Wiley & Sons, Ltd, 2019. Т. 31, № 34. С. 1804294.
100. Pradeep K. R., Viswanatha R. Mechanism of Mn emission: Energy transfer vs charge transfer dynamics in Mn-doped quantum dots // APL Mater. American Institute of Physics Inc., 2020. Т. 8, № 2. С. 20901.
101. Wang C. W., Orrison C., Son D. H. Hot electrons generated from Mn-doped quantum dots via upconversion for photocatalysis applications // Bull. Korean Chem. Soc. John Wiley & Sons, Ltd, 2022. Т. 43, № 4. С. 492–500.
102. Pradhan N., Peng X. Efficient and color-tunable Mn-doped ZnSe nanocrystal emitters: Control of optical performance via greener synthetic chemistry // J. Am. Chem. Soc. American Chemical Society, 2007. Т. 129, № 11. С. 3339–3347.

103. Sethi R. и др. Raman studies on Ag-ion doped CdZnS luminescent alloy quantum dots // Chem. Phys. Lett. North-Holland, 2010. T. 495, № 1–3. С. 63–68.
104. de Jesus J. P. A., Jimenez M. Z., La Porta F. de A. Theoretical investigation on the effects of electric field on the electronic structure and spectroscopic properties of  $\text{Zn}_{6-x}\text{Cd}_x\text{S}_6$  clusters as model systems of semiconductor quantum dots // Comput. Mater. Sci. Elsevier, 2021. T. 188. С. 110147.
105. Osman M. A., Abd-Elrahim A. G., Othman A. A. Identification of trapping and recombination levels, structure, morphology, photoluminescence and optical absorption behavior of alloyed  $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$  quantum dots // J. Alloys Compd. Elsevier, 2017. T. 722. С. 344–357.
106. Wang M. и др. Surface stoichiometry of zinc sulfide and its effect on the adsorption behaviors of xanthate // Chem. Cent. J. BioMed Central, 2011. T. 5, № 1. С. 1–10.
107. Wang M. и др. Electronic structure and optical properties of  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ : LDA+U calculations and intense yellow luminescence // RSC Adv. The Royal Society of Chemistry, 2015. T. 5, № 106. С. 87496–87503.