

**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. Ломоносова**

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Дроздов Константин Андреевич

Оптические и фотоэлектрические свойства композитных структур на основе пористой матрицы SnO₂ и гетероэпитаксиальных нанокристаллов CdSe/CdS

Специальность 01.04.10
Физика полупроводников

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
Чл.-корр. РАН, профессор,
доктор физ.-мат. наук
Д.Р. Хохлов

доц., к.х.н.,
Васильев Р.Б.

Москва – 2015

Введение	3
Глава 1. Литературный обзор. Полупроводниковые нанокристаллы: структура и свойства ...	8
1.1. Особенности энергетического спектра низкоразмерных систем. Синтез коллоидных нанокристаллов	8
1.1.1. Размер нанокристалла	10
1.1.2. Внутрizonные переходы.....	14
1.1.3. Поверхность нанокристалла	17
1.1.4. Стабильность оптических свойств.....	22
1.1.5. Синтез коллоидных нанокристаллов	22
1.2. Гетероэпитаксиальные нанокристаллы типа ядро/оболочка	24
1.2.1. Гетероэпитаксиальные нанокристаллы	24
1.2.2. Деформация.....	27
1.3. Структуры с гетероэпитаксиальными нанокристаллами	32
1.3.1. Генерация фотовозбужденных носителей заряда в нанокристаллах	32
1.3.2. Перенос носителей заряда из нанокристалла в матрицу	33
1.3.3. Пористая поликристаллическая матрица оксида	36
1.4. Проблематика и постановка задачи.....	39
Глава 2. Методика эксперимента	41
2.1. Экспериментальные установки	42
2.2. Исследованные образцы	52
2.2.1. Коллоидные квантовые точки CdSe	52
2.2.2. Гетероэпитаксиальные нанокристаллы CdSe/CdS	58
2.2.3. Пористые пленки диоксида олова.....	64
2.2.4. Структуры на основе пленок SnO ₂ с внедренными нанокристаллами.....	67

Глава 3. Электрофизические и оптические свойства структур SnO ₂ с квантовыми точками CdSe различного размера.....	72
Глава 4. Электрофизические и оптические свойства структур SnO ₂ с квантовыми точками CdSe/CdS с различной толщиной оболочки CdS.....	85
Основные результаты и выводы	100
Список литературы.....	102

Введение

Композитные структуры на основе пористых полупроводниковых пленок являются перспективными материалами для создания солнечных батарей, фотодетекторов и газовых сенсоров. Адсорбция молекул в пористых оксидах оказывает существенное влияние на электронные и оптические свойства всей системы. Данным процессом можно управлять, осаждая на поверхность оксида молекулы или нанокристаллы с известными свойствами [1]. Одним из многообещающих вариантов является создание структур с квантовыми точками. Квантовые точки (QD) – это полупроводниковые нанокристаллы с характерными размерами порядка 10 нм, свойства которых существенно отличаются от свойств объемного материала такого же состава [2, 3] - электрон в таком микрокристалле ведет себя как электрон в трёхмерной потенциальной яме. При этом взаимное расположение энергетических уровней в квантовой точке может быть оптимизировано под конкретные задачи за счет варьирования элементарного состава [4, 5] и размера [6, 7] нанокристалла, а также создания композитных структур различного типа [2, 8].

Методы синтеза нанокристаллических соединений A^2B^6 (CdSe, CdTe, CdS и ZnSe) и A^3B^5 (InP и InAs) разработаны довольно давно [9, 10]. На данный момент наиболее простым и отработанным является процесс синтеза квантовых точек элементов группы A^2B^6 . Стабильность, размерно-зависимые оптические свойства, простота и относительная дешевизна синтеза позволяет рассматривать квантовые точки в качестве основы нового класса функциональных материалов: диодов [3, 11, 12], лазеров [3, 13], солнечных батарей и фотодетекторов [3, 14, 15], одноэлектронных транзисторов и наноразмерных элементов памяти [3, 16] с параметрами лучшими, чем у существующих в настоящее время. Квантовые точки также могут найти свое применение в медицине и биологии в качестве флуоресцентных маркеров, позволяющих детектировать процессы, происходящие в клетке [3, 17]. В группе A^2B^6 наибольший интерес вызывают квантовые точки CdSe. Это обусловлено тем, что при характерных размерах порядка 2-10 нм, спектр

фотолюминесценции лежит в видимом диапазоне, а большая спектральная разница в длинах волн возбуждения и эмиссии позволяет существенно повысить селективность регистрации полезного сигнала.

Следует отметить несколько проблем, связанных с использованием квантовых точек в качестве ключевых элементов, осуществляющих генерацию фотовозбужденных носителей заряда. Во-первых, на настоящий момент не представляется возможным синтезировать абсолютно одинаковые частицы; в системе всегда присутствует дисперсия по размеру. В результате каждый энергетический уровень, отвечающий определенному квантовому состоянию, в системе нанокристаллов оказывается представленным ансамблем близко лежащих энергетических уровней, создаваемых различными нанокристаллами. Как следствие, спектральные характеристики для системы нанокристаллов оказываются уширенными, что приводит к снижению эффективности работы приборов на выделенной длине волны. Во-вторых, вследствие малых размеров квантовых точек крайне значительным становится влияние поверхностных эффектов на формирование энергетического спектра нанокристалла. Наличие оборванных связей на поверхности приводит к формированию дополнительных энергетических уровней. В-третьих, сам процесс внедрения квантовых точек в рабочую матрицу должен одновременно позволить сохранить исходный энергетический спектр нанокристалла и обеспечить возможность эффективного зарядового обмена между нанокристаллом и матрицей.

В данной работе в качестве матрицы были выбраны пористые пленки SnO_2 , в качестве нанокристаллов – коллоидные квантовые точки CdSe . Выбор диоксида олова обусловлен его прозрачностью в видимом спектральном диапазоне и низкой концентрацией собственных носителей заряда. Коллоидные квантовые точки CdSe эффективно поглощают в видимом спектральном диапазоне при характерных размерах 2-5 нм. Эффективному пространственному разделению фотовозбужденных носителей

заряда в структурах способствует то, что нижний электронный уровень нанокристалла CdSe располагается выше края зоны проводимости SnO₂. При формировании гетероэпитаксиальных нанокристаллов на исходные квантовые точки CdSe наращивалась оболочка CdS. Выбор материала оболочки обусловлен общим структурным типом (сфалерит) и близкими параметрами решетки (CdSe - 6.05 Å, CdS – 5.82 Å)

В настоящей работе исследуются оптические и фотоэлектрические свойства композитных структур SnO₂, фотосенсибилизированных нанокристаллами на основе квантовых точек CdSe. В качестве варьируемых параметров рассматривается изменение размера нанокристалла и создание композитных структур типа ядро/оболочка на основе исходного нанокристалла.

Работа состоит из введения, четырех глав и заключения. В первой главе коротко представлена информация по низкоразмерным объектам, рассмотрена структура и основные свойства композитов на основе квантовых точек. В конце главы систематизирована проблематика данного раздела. Вторая глава посвящена методике эксперимента – описаны экспериментальные установки и приведена характеристика совокупности исследуемых образцов. В третьей главе представлены результаты оптических и фотоэлектрических измерений, полученные для ряда композитных структур SnO₂ с квантовыми точками CdSe. В качестве варьируемого параметра рассматривался размер нанокристаллов селенида кадмия d (нм), $2.7 \leq d \leq 4.2$. В четвертой главе представлены результаты оптических и фотоэлектрических измерений, полученные для ряда композитных структур SnO₂ с гетероэпитаксиальными квантовыми точками CdSe/CdS. Гетерокристаллы представляли собой композит, состоящий из ядра CdSe неизменного размера 3.2 нм и оболочки CdS, толщина которой варьировалась от 0 до 4 монослоев. В заключении обобщены основные результаты и приведены выводы работы.

Целью данной работы являлось изучение влияния ряда параметров, влияющих на эффективность фотосенсибилизации пористой матрицы SnO₂ с помощью

гетероэпитаксиальных нанокристаллов CdSe/CdS. В качестве основных варьируемых параметров рассматривались линейные размеры для нанокристаллов CdSe и толщина оболочки CdS для гетероэпитаксиальных нанокристаллов CdSe/CdS.

В работе были поставлены следующие задачи:

1. Провести исследования оптических свойств пористых пленок SnO₂, коллоидных нанокристаллов CdSe различного размера, коллоидных гетероэпитаксиальных нанокристаллов CdSe/CdS с различной толщиной оболочки CdS.
2. Провести комплексные исследования оптических и электрофизических свойств композитных структур на основе SnO₂, фотосенсибилизированных нанокристаллами CdSe различного размера и гетероэпитаксиальными нанокристаллами CdSe/CdS с различной толщиной оболочки CdS.
3. Создание полуклассической модели, описывающей физические свойства исследуемых композитных структур

Глава 1. Литературный обзор. Полупроводниковые нанокристаллы: структура и свойства.

1.1. Особенности энергетического спектра низкоразмерных систем

В объемных материалах различные энергетические состояния, связанные с атомами, и взаимодействия между ними настолько велики, что они образуют непрерывный континуум. С уменьшением размеров системы континуум энергетических состояний распадается на набор дискретных уровней. Носители заряда (электроны и дырки) могут находиться только на таких квантованных уровнях энергии – имеет место эффект квантового ограничения [18]. Характерные линейные размеры r , при которых возникают размерные эффекты, могут быть оценены за счет сопоставления с радиусом Бора экситона в данном материале a_b (1). При $r < a_b$ энергия экситона окажется больше энергии свободного экситона в объемном материале.

$$a_b = a_0 \varepsilon \frac{m_0}{m_{ex}}, \quad (1)$$

где a_0 - первый Борковский радиус, ε - диэлектрическая проницаемость полупроводника, m_0 - масса покоя электрона, m_{ex} - эффективная масса экситона:

$$\frac{1}{m_{ex}} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h},$$

где m_e - масса электрона, m_h - масса дырки.

Приведенные в работе [19] данные по величине Борковского радиуса экситона показывают, что при характерных размерах кристалла менее 10 нм для большинства веществ будут наблюдаться квантово-размерные эффекты. При этом в зависимости от типа пространственного ограничения выделяют несколько различных систем, обладающих качественно отличными спектральными зависимостями функции плотности состояний $D(E)$ (рис. 1.1).

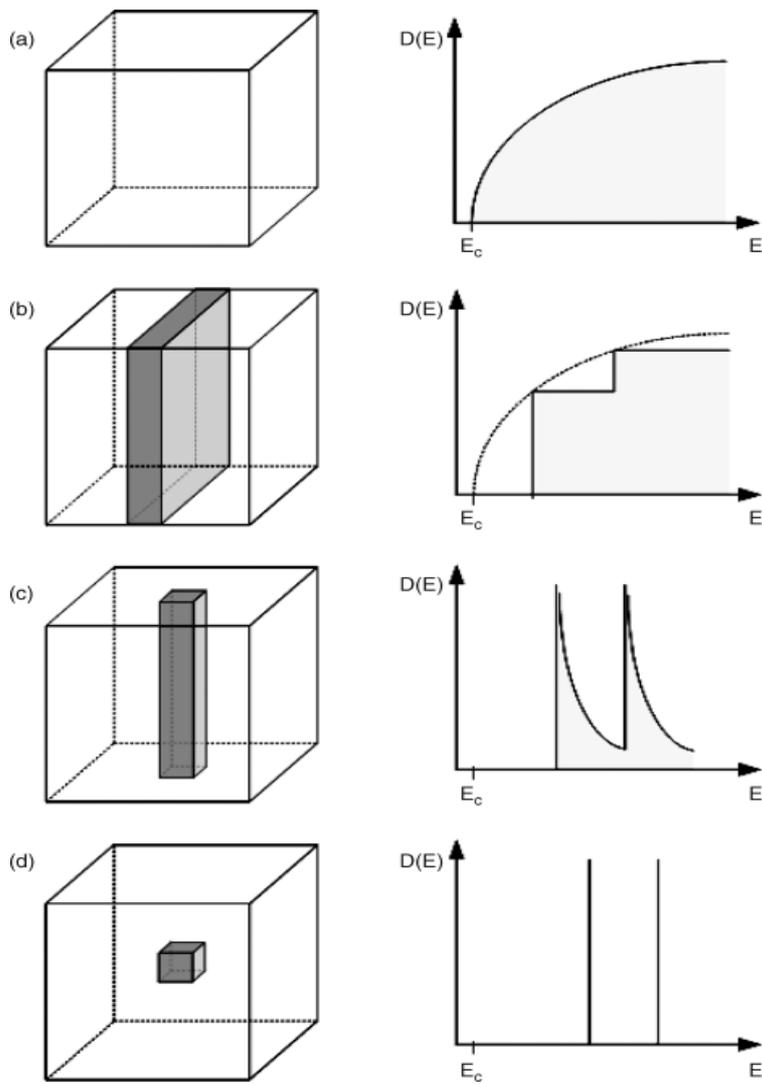


Рис. 1.1 Спектр плотности состояний для структур с различным типом квантового ограничения:

- (a)-3D или объемный материал (пространственное ограничение отсутствует),
- (b)-2D или квантовые ямы (пространственное ограничение по одному пространственному направлению),
- (c)-1D или квантовые нити (пространственное ограничение по двум направлениям),
- (d)-0D или квантовые точки (пространственное ограничение по всем трем направлениям).

В настоящей работе основное внимание уделено 0D системам. Как видно из рис. 1, функция плотности состояний для таких систем является линейчатой. В литературе информация о подобных системах появилась в начале 1980-ых годов [20]. Термин «квантовая точка» был введен в научный обиход Марком Ридом и стал общепринятым в конце 1980-ых годов.

1.1.1. Размер нанокристалла

Одной из ключевых особенностей наноразмерных систем является зависимость энергии E_{ij} , отвечающей переходу между электронными уровнями i и дырочными уровнями j в системе, от размеров d самой системы [20, 21]. В первом приближении данная зависимость может быть получена из рассмотрения ситуации, когда электрон и дырка оказываются помещены в трехмерную потенциальную яму:

$$E_{ij} = E_g + \frac{\pi^2 \hbar^2 n_i^2}{2m_e d^2} + \frac{\pi^2 \hbar^2 n_j^2}{2m_h d^2} \quad (2), \text{ где}$$

E_g – ширина запрещенной зоны, фундаментальный параметр данного материала; m_e и m_h – эффективная масса электрона и дырки; n_i и n_j – номер электронного и дырочного уровней соответственно. При более корректном рассмотрении задачи, следует также учитывать малые поправки от кулоновского взаимодействия электрон-дырочной пары и взаимодействия с поверхностью. Характерная энергетическая диаграмма нанокристалла представлена на рис. 1.2.

Энергия $E_g(\text{QD})$, отвечающая краю собственного поглощения в нанокристалле, всегда больше чем E_g для объемного материала. Аналитическое выражение для $E_g(\text{QD})$ может быть получено из (2) при условии, что рассматривается переход между низшим электронным ($n_i = 1$) и верхним дырочным ($n_j = 1$) уровнями:

$$E_g(\text{QD}) = E_g + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_e d^2} + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_h d^2} \quad (3)$$

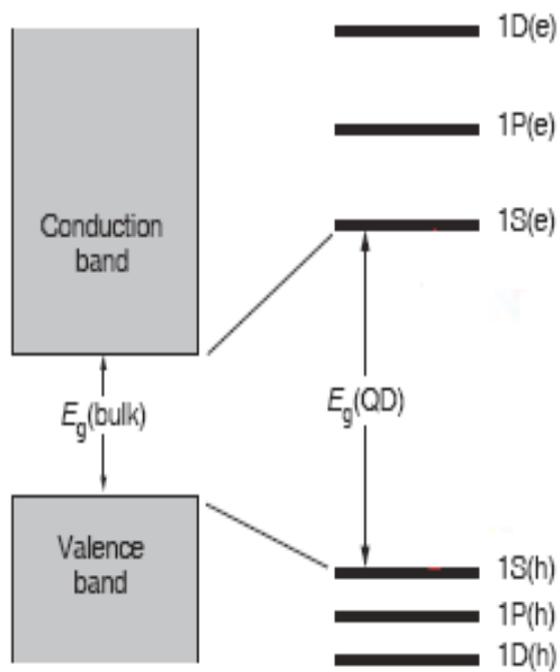


Рис. 1.2. Энергетический спектр объемной системы (слева) и низкоразмерной системы (справа).

Величина $E_g(QD)$ во многом определяет спектр поглощения и фотолюминесценции квантовых точек, поскольку большая часть носителей заряда находится на нижнем электронном и верхнем дырочном уровнях.

Проведенный в работах [22-25] анализ показывает, что теоретически рассчитанные на основе нескольких различных моделей зависимости величины $E_g(QD)$ от размера сферического нанокристалла в целом совпадают как между собой, так и с реальными экспериментальными данными (рис. 1.3).

Необходимо отметить, что экспериментально наблюдаемые спектральные зависимости поглощения и фотолюминесценции от единичных нанокристаллов не являются линейчатыми вследствие тепловых флуктуаций. Более того, в реальных системах чаще всего приходится иметь дело с ансамблем низкоразмерных частиц. В этом случае необходимо также учитывать дисперсию параметров нанокристаллов, таких как размер, процентное соотношение различных атомов, концентрация дефектов и т.п. При пространственном переходе от одного нанокристалла к другому, величины E_{ij} оказываются несколько отличными. В результате пики поглощения и фотолюминесценции в спектральных характеристиках системы нанокристаллов с ненулевой дисперсией параметров оказываются дополнительно уширенными.

Другая особенность, связанная с размером нанокристаллов, проявляется при смещении в область высоких энергий. Как видно на рис. 1.1, при увеличении энергии происходит увеличение плотности состояний электрона и дырки. В результате спектр поглощения нанокристалла претерпевает изменение – происходит слияние отдельных пиков поглощения. Причем, чем больше размер нанокристалла, тем раньше начинает проявляться данная особенность. Как было показано в [26] при достаточно больших энергиях независимо от размера нанокристалла спектр поглощения соответствует поглощению объемного материала того же состава с учетом коррекции на эффект локального поля.

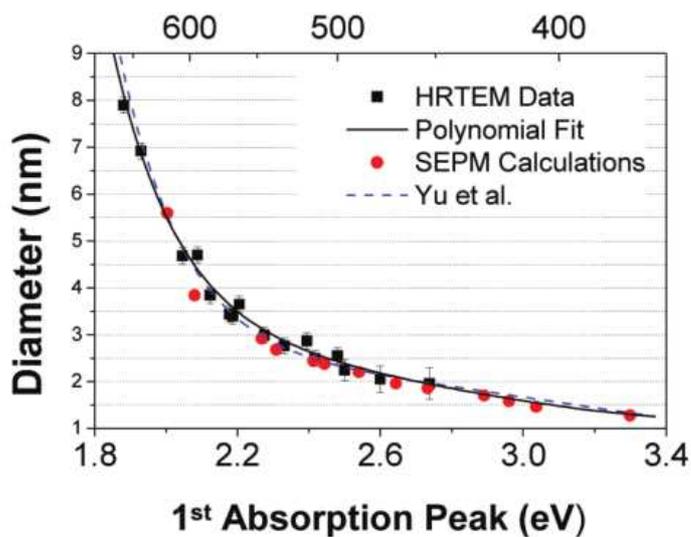


Рис. 1.3. Связь линейного размера сферических нанокристаллов CdSe и положения первого экситонного максимума в спектрах поглощения.

Используемые символы: квадрат – данные просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ) высокого разрешения, сплошная линия – аппроксимация данных (ТЕМ), круг – теоретическое моделирование методом псевдопотенциала, пунктир – теоретическое моделирование для 0D частиц. [25]

1.1.2. Внутризонные переходы

Еще одной особенностью низкоразмерных систем является изменение вероятности внутризонных переходов. Для объемных материалов внутризонные переходы сопровождаются изменением квазиимпульса k частицы, что может осуществляться, например, за счет электрон-фононного взаимодействия. Для низкоразмерных систем возможен вертикальный переход в k -пространстве и изменения квазиимпульса k частицы не требуется. Как следствие, вероятность внутризонных переходов в низкоразмерных системах значительно выше.

Энергия $E_{ii'}$, $E_{jj'}$, отвечающая электронным и дырочным переходам соответственно, задается как:

$$E_{ii'} = \frac{\pi^2 \hbar^2 (n_i^2 - n_{i'}^2)}{2m_e d^2} \quad (4)$$

$$E_{jj'} = \frac{\pi^2 \hbar^2 (n_j^2 - n_{j'}^2)}{2m_h d^2} \quad (5)$$

Таким образом, когда в низкоразмерной системе происходит заброс носителей заряда на энергетические уровни с $i, j > 1$ могут наблюдаться два качественно различных процесса релаксации возбужденного состояния [27].

В первом случае (рис. 1.4А) релаксация возбужденного состояния электрона происходит за счет испускания набора фотонов или передачи энергии решетке посредством набора переходов на более низколежащие уровни.

Во втором случае (рис. 1.4В) избыточная энергия E_{ext} расходуется на возбуждение второго электрона с образованием биэкситона [28, 29]. Суммарная квантовая эффективность данного процесса превышает 100%. Вероятность рождения биэкситона в нанокристалле значительно выше, нежели в объемном материале. Это связано со значительным энергетическим диапазоном для электронных уровней энергии и ослаблением рекомбинации с участием фононов [30-32]. Данный процесс возможен только если E_{ext} достаточна для возбуждения двух электронов. Следует отметить, что при

значительной концентрации носителей заряда, избыточные экситоны могут претерпевать быструю рекомбинацию за счет Оже-процесса, что значительно затрудняет экспериментальное наблюдение. В частности, в работе [33] указывается детектирование биекситонной флюоресценции с характерными временами жизни 790 пс при комнатной температуре.

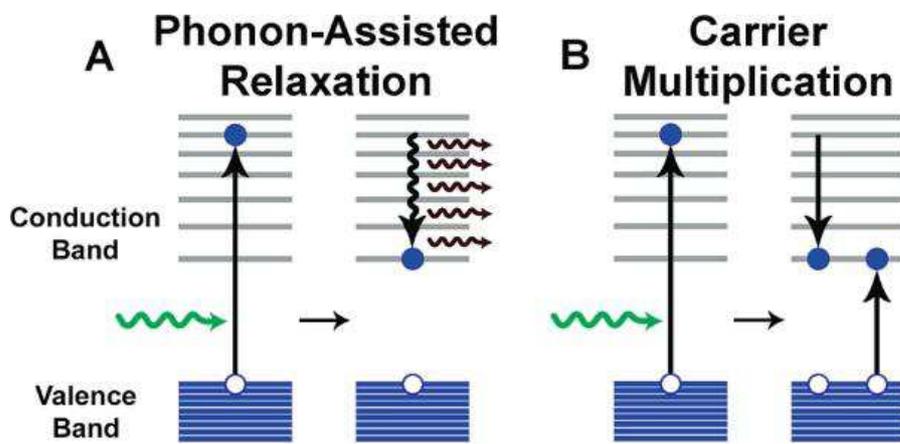


Рис. 1.4. Релаксация возбужденного состояния электрона (A) за счет испускания набора фотонов или передачи энергии решетке, (B) за счет передачи избыточной энергии другому электрону ударной ионизацией с последующим образованием биэкситона. [32]

1.1.3. Поверхность нанокристалла

По мере уменьшения размеров нанокристалла происходит увеличение доли атомов, находящихся на поверхности частицы. Атомы на поверхности нанокристалла встроены в периодическую структуру кристалла не полностью – одна или несколько связей каждого поверхностного атома оказывается несвязанной. Большинство нанокристаллов являются структурами с ярко выраженными гранями, таким образом, каждая поверхность содержит периодическую структуру оборванных связей с 2D трансляционной симметрией (рис. 1.5).

Подобная структура оборванных связей может приводить к формированию дополнительного набора энергетических уровней [34]. В практических приложениях может возникать необходимость пассивации поверхностных состояний [35]. Данная модификация поверхности может проводиться как за счет покрытия нанокристаллов органическим стабилизатором (ТОРО, НАД и т.п.), так и за счет смещения равновесного соотношения атомов, диктуемого кристаллической структурой (в этом случае поверхностные состояния создаются только одним типом атомов). Эффективность каждого из этих методов во многом зависит от структуры и элементарного состава нанокристалла, в большинстве случаев они применяются совместно. Так, для нанокристаллов CdSe, поверхностные состояния, создаваемые Cd^{2+} , могут быть достаточно эффективно пассивированы органической оболочкой [36]. Однако органический стабилизатор почти бесполезен при попытках пассивации оборванных связей создаваемых Se^{2-} (рис. 1.6 Anion-rich Quantum Dot). Данная проблема решается добавлением избыточного количества атомов Cd, в результате чего вся поверхность нанокристалла представляет собой оболочку из данных атомов [37] (рис. 1.6 Kation-rich Quantum Dot).

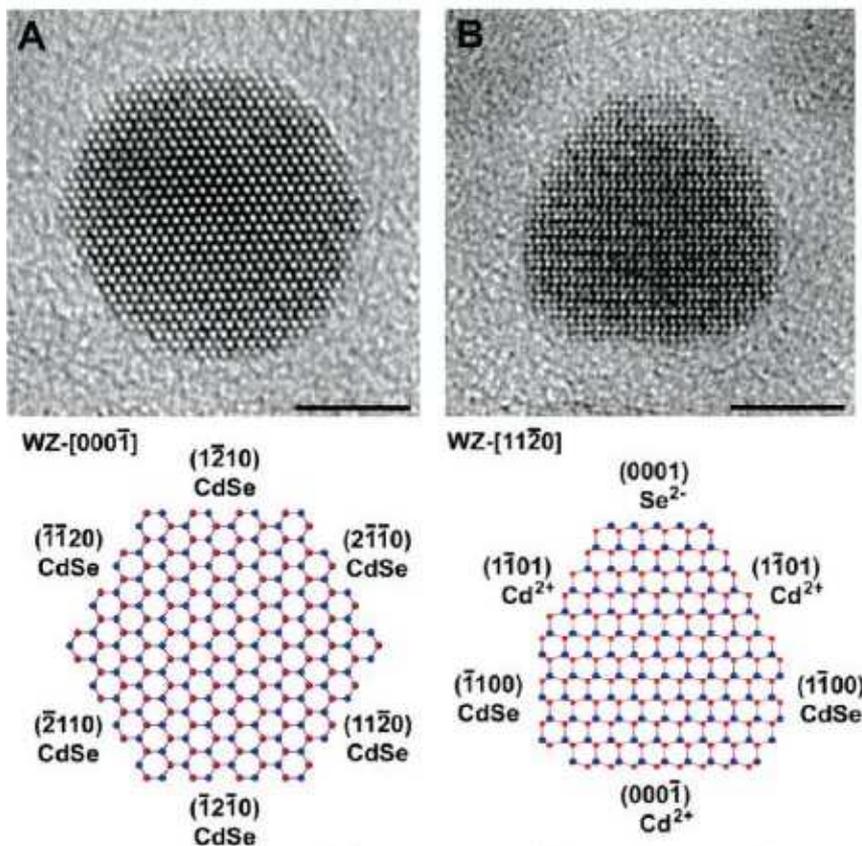


Рис. 1.5. Структура поверхности сферических нанокристаллов CdSe (структурный тип вюрцит) в двух пространственных ориентациях. [34]

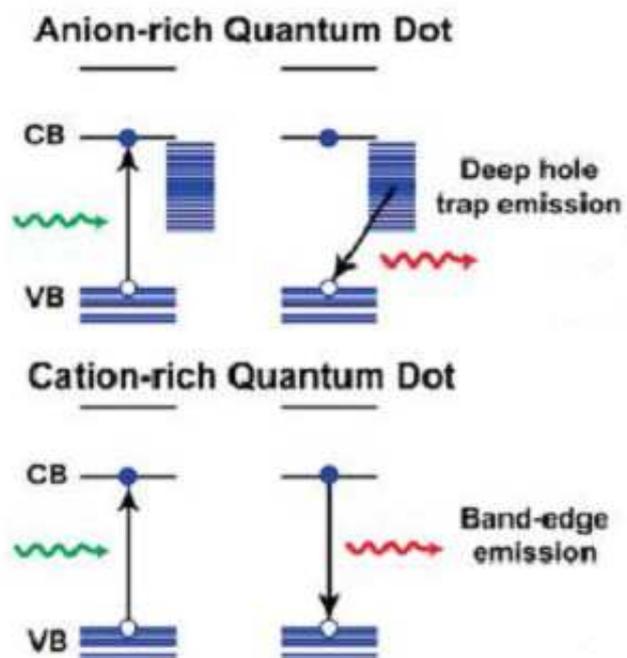


Рис. 1.6. Энергетическая диаграмма нанокристалла с учетом поверхностных состояний. В условия избытка анионов и катионов. [34]

Подобное решение является эффективным, однако приводит к некоторому усложнению процесса создания нанокристалла вследствие необходимости добавления новой фазы синтеза с высококачественным контролем процентного соотношения прекурсоров в реакционной смеси.

Следует отметить, что помимо пассивации, вклад поверхности может контролироваться за счет варьирования формы нанокристалла и изменения доли атомов на поверхности [27]. Как видно из рис. 1.7, наименьшую долю поверхностных атомов имеют сферические нанокристаллы.

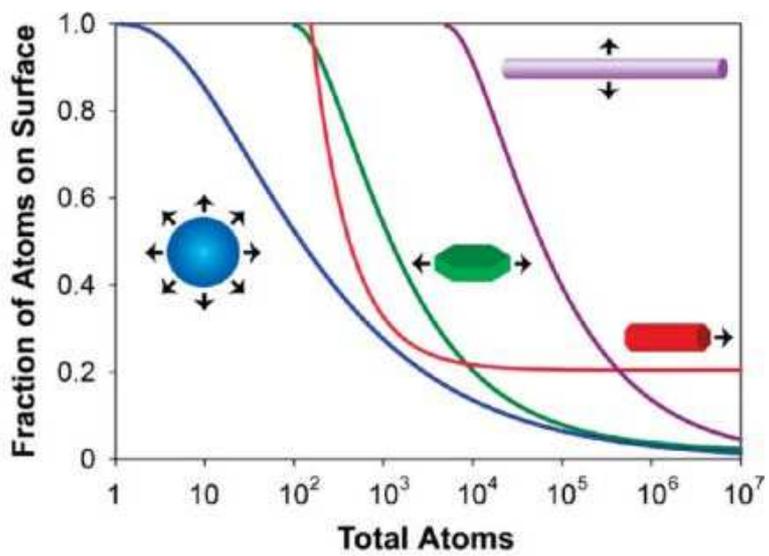


Рис. 1.7. Доля атомов на поверхности нанокристалла к общему количеству атомов в зависимости от формы нанокристалла. [27]

1.1.4. Стабильность

При переходе от чистого исследования к области практического применения, одним из ключевых параметров системы становится ее стабильность – воспроизводимость ключевых свойств в характер их эволюции с течением времени. В случае нанокристаллов в первую очередь следует говорить о возможности адсорбции сторонних атомов на поверхности и окислении исходных атомов нанокристалла. В некоторой мере ослабления данных механизмов можно добиться за счет пассивации поверхности [34, 38]. Однако полностью подавить этот процесс иначе как за счет создания среды, которая неспособна вызвать деградацию нанокристаллов, не представляется возможным. Причина такой ситуации в том, что некоторые нейтральные молекулы, в частности HOCl и H_2O_2 , способны взаимодействовать со стабилизатором нанокристалла, диффундируя по к поверхности нанокристалла и вступая в химическую реакцию [39].

1.1.5. Синтез коллоидных нанокристаллов

Суммируя вышесказанное можно утверждать, что одним из оптимальных решений для практического применения является создание нанокристаллов сферической формы. Одинаковые линейные размеры в трех пространственных направлениях обеспечивают высокую селективность спектральных характеристик, обусловленных пространственным квантованием носителей заряда. Сферическая форма обеспечивает наименьшую долю атомов на поверхности, что значительно уменьшает количество оборванных связей. Подобные нанокристаллы могут быть получены с помощью коллоидного метода синтеза. Метод коллоидного синтеза основывается на существовании явления мономолекулярной адсорбции, т.е. в данном случае поглощения вещества из раствора поверхностным слоем твёрдого тела [40].

Коллоидный синтез позволяет получить полупроводниковые нанокристаллы группы A^2B^6 с низкой дисперсией по размеру, составляющей менее 5% [41], высокой

фотостабильностью и высоким квантовым выходом флюоресценции. При этом процесс синтеза осуществим при относительно низких температурах, а использование различных поверхностно-активных веществ в ходе синтеза позволяет получить кристаллы с хорошо пассивированными поверхностными состояниями. В качестве основных недостатков метода можно указать его относительную новизну, что приводит к необходимости эмпирического подбора некоторых параметров синтеза.

1.2. Гетероэпитаксиальные нанокристаллы типа ядро/оболочка

Как было указано в разделе 1.1. существенный вклад в формирование свойств нанокристаллов оказывает поверхность. Создание пассивирующей оболочки позволяет во многом свести на нет негативные последствия оборванных связей и окисления поверхностного слоя нанокристалла. Данный подход может быть в значительной мере усовершенствован за счет создания гетероэпитаксиальных нанокристаллов типа ядро/оболочка. Основное преимущество данного метода заключается в том, что он позволяет не только сохранить исходные свойства квантовой точки, но и осуществить модификацию свойств нанокристалла в целом [8]. Гетероэпитаксиальные нанокристаллы представляют собой композит, в котором в процессе синтеза на поверхность исходного нанокристалла наращивается кристаллическая оболочка другого соединения [42]. Ключевыми условиями отсутствия дефектов на границе раздела двух материалов являются общий структурный тип для ядра и оболочки и близкие параметры кристаллической решетки [43].

1.2.1. Гетероэпитаксиальные нанокристаллы

В гетероэпитаксиальных нанокристаллах поверхностные состояния ядра оказываются пассивированными оболочкой. Как следует из (1), использование более широкозонного полупроводника для оболочки позволяет создать энергетический барьер, вследствие которого носители заряда оказываются локализованными в ядре, и влияние оборванных связей на поверхности оболочки в значительной мере уменьшено [44]. На рис. 1.9 приведены положения краев запрещенной зоны для различных соединений группы A^2B^6 [45].

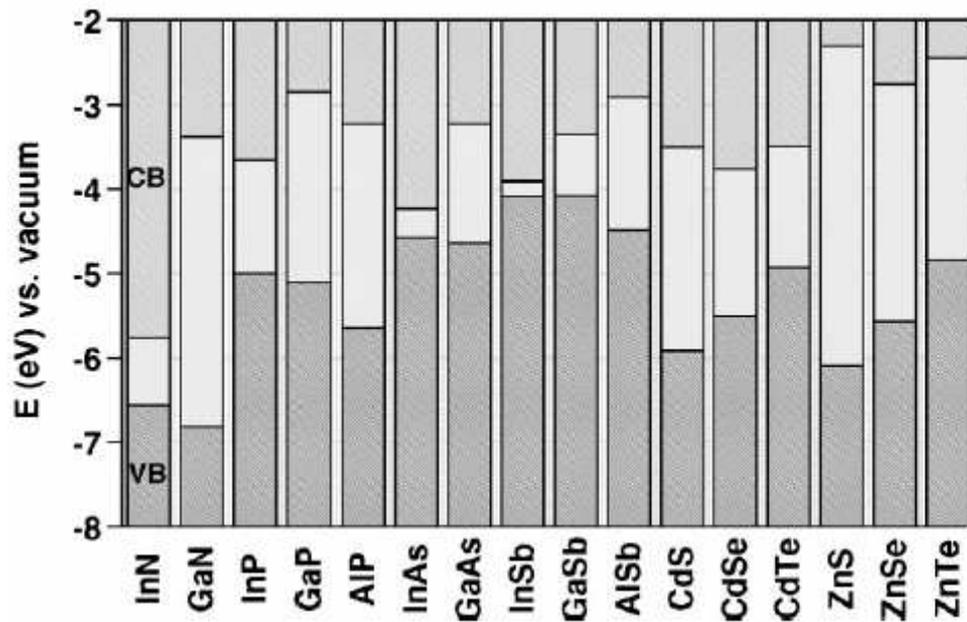


Рис. 1.9. Положение края запрещенных зон для различных соединений группы A^2B^6 . [45]

Как видно из рис. 1.9, в зависимости от используемых материалов ядра и оболочки знак и величина разрыва энергетических зон на границе может отличаться. Для ядра CdSe по имеющимся в литературе данным можно говорить о двух различных вариантах [2]:

Гетеропереход типа I, при котором разрывы зон проводимости и валентной зон имеют разные знаки. К данному типу относятся гетероэпитаксиальные системы CdSe-CdS, CdSe-ZnS.

Гетеропереход типа II, при котором разрывы зон имеют один знак. К данному типу относятся гетероэпитаксиальные системы CdSe-CdTe, CdSe-ZnTe.

Для ядра CdSe использование более широкозонных полупроводников CdS и ZnS позволяет не только пассивировать ядро, но и в значительной мере ослабить окисление новой поверхности [46]. Это связано со значительно меньшим окислительно-восстановительным потенциалом S^{2-} по сравнению с Se^{2-} . Другим немаловажным фактором является ионный радиус атомов (Se - 191пм, S - 184пм, Te - 211пм). Использование в оболочке атомов S меньшего радиуса приводит к более плотной упаковке органических лигандов стабилизатора, что будет препятствовать движению сторонних частиц к поверхности нанокристалла (см. Глава 1.1. Стабильность.).

Из анализа базовых параметров компонентов гетероэпитаксиальных систем можно сделать вывод, что комбинации CdSe-ZnS и CdSe-CdS характеризуются большей стабильностью, в то время как комбинации CdSe-ZnTe и CdSe-CdTe обеспечивают эффективное пространственное разделение носителей заряда.

Сопоставляя взаимное расположение краев запрещенных зон для пары CdSe-ZnS, CdSe-CdS можно сделать качественный вывод о наличии энергетических барьеров между ядром CdSe и оболочкой и локализации носителей заряда. Для дырок величина энергетического барьера между ядром и оболочкой в обеих парах имеет близкие значения (~0.5эВ) – дырка локализована в ядре. При этом, поскольку положение дырочных уровней слабо зависит от размера нанокристалла, локализация дырок остается неизменной вне

зависимости от соотношения размера ядра CdSe и толщин оболочек ZnS и CdS. Для электронов наблюдается несколько иная ситуация. Хотя в обоих парах CdSe-ZnS и CdSe-CdS электрон локализован в ядре и для перехода в оболочку необходимо преодоление энергетического барьера, величина самих барьеров, существенно отличается (~ 0.1 эВ для CdSe-CdS и ~ 1.0 эВ для CdSe-ZnS).

Для детального анализа локализации носителей заряда помимо расположения краев запрещенных зон следует также учитывать механическое взаимодействие ядра и оболочки – взаимные деформации растяжения и сжатия.

1.2.2. Деформация

В гетероэпитаксиальных структурах вследствие рассогласования параметров решетки ядра и оболочки неизбежно возникают механические напряжения. В объемных материалах деформации могут быть сняты только за счет возникновения дефектов – дислокаций несоответствия (рис. 1.10 Bulk Heteroepitaxy). В нанокристаллах возможен другой механизм – взаимное сжатие и растяжение ядра и оболочки в результате которого механические напряжения оказываются перераспределенными по всему нанокристаллу (рис. 1.10 Nano-Heteroepitaxy). Как было показано в [47] тип механизма релаксации для гетероэпитаксиального нанокристалла зависит от соотношения параметров элементарной ячейки ядра и оболочки, линейных размера ядра, толщины оболочки. Можно говорить об общей тенденции, при которой небольшой размер ядра или малая толщина оболочки позволяют создать гетероэпитаксиальные структуры без дислокаций даже при значительном (до 15%) различии параметров элементарных ячеек [48].

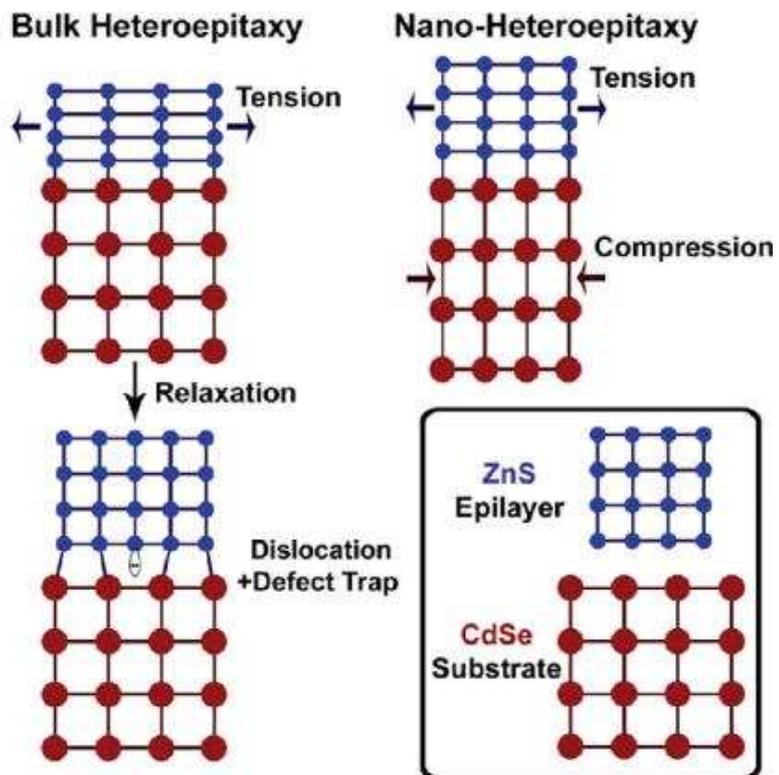


Рис. 1.10. Механизм релаксации напряжений на гетерогранице объемного (Bulk Heteroepitaxy) и наноразмерного (Nano-Heteroepitaxy) кристалла [27].

Необходимо отметить, что для некоторых пар соединений, имеющих общий структурный тип, существует минимальный размер ядра, при котором возможно неограниченное увеличение толщины оболочки без возникновения дефектов.

Вследствие деформации происходит изменение длин связи между атомами, что неизбежно влечет за собой изменение положений энергетических уровней. Практически для всех соединений групп A^2B^6 и A^3B^5 со структурой типа сфалерит величина $E_g(QD)$ увеличивается при деформациях сжатия и уменьшается при деформациях растяжения. Данная зависимость была рассмотрена теоретически [48-51] и неоднократно подтверждена экспериментально.

Диаграмма изменения ширины запрещенной зоны в зависимости от типа приложенного напряжения (растяжение или сжатие) представлена на рис. 1.11 на примере CdSe. При этом электронные уровни сдвигаются сильнее, поскольку потенциал деформации обратно пропорционален плотности состояний [48, 51].

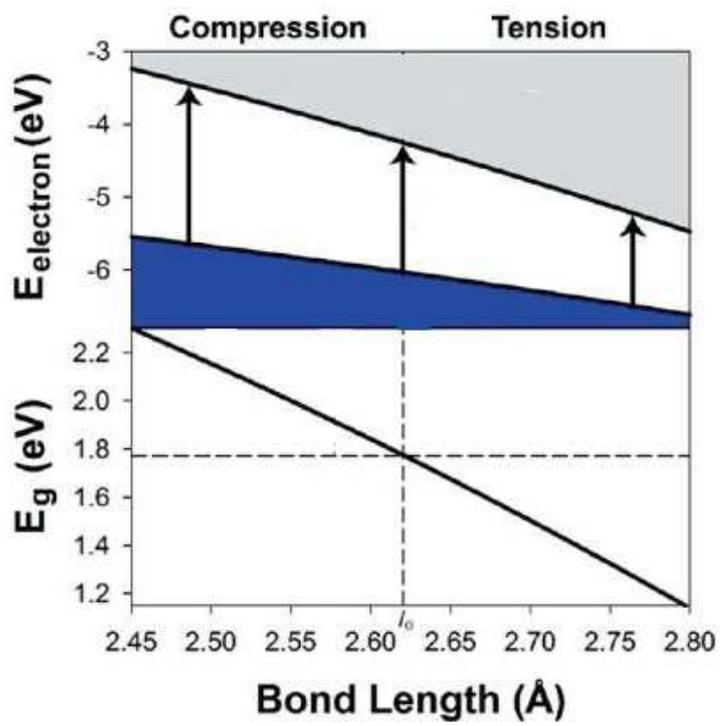


Рис. 1.11. Диаграмма изменения ширины запрещенной зоны в зависимости от типа приложенного напряжения [48]

Сопоставляя параметры элементарной ячейки ядра CdSe и возможных оболочек CdS, ZnS нетрудно получить, что в обоих случаях будет наблюдаться сжатие ядра и растяжение оболочки. Данным деформациям соответствует увеличение $E_{g_{CdSe}}(QD)$ и уменьшение $E_{g_{CdS}}(QD)$, $E_{g_{ZnS}}(QD)$, происходящие в первую очередь за счет смещения положения электронных уровней. Механические деформации приводят к уменьшению величины электронного барьера между ядром и оболочкой. В паре CdSe-ZnS вследствие большой величины исходного барьера ($\sim 1\text{эВ}$) электрон по-прежнему остается локализованным в ядре. В паре CdSe-CdS изначальная величина барьера на порядок меньше ($\sim 0.1\text{эВ}$) и уже при незначительных деформациях можно получить ситуацию, при которой величина барьера становится равной нулю - электрон оказывается делокализованным по всему гетероэпитаксиальному нанокристаллу CdSe/CdS. При более существенных деформациях величина барьера становится отрицательной наблюдается пространственное разделение электрона (локализация в оболочке) и дырки (локализация в ядре). Как показано, например, в [52], для нанокристаллов CdSe/CdS в зависимости от соотношения размеров ядер и толщин оболочек могут реализоваться оба случая. Данная особенность структуры CdSe/CdS представляется крайне интересной, поскольку обеспечивает эффективное пространственное разделение носителей заряда и не создает дополнительных энергетических барьеров для электрона внутри нанокристалла

Таким образом, с точки зрения практического применения оптимальным вариантом представляются гетероэпитаксиальные нанокристаллы CdSe/CdS, как обладающие высокой стабильностью и эффективным пространственным разделением носителей заряда с локализацией электронов в оболочке нанокристалла. Последнее в значительной мере облегчает транспорт носителей заряда из нанокристалла в окружающую среду.

1.3. Структуры с гетероэпитаксиальными нанокристаллами

Развивая вопрос практического применения нанокристаллов, в частности в качестве ключевых элементов солнечных батарей, газовых сенсоров и фотодетекторов, необходимо рассмотреть все факторы, влияющие на эффективность работы прогнозируемой системы. В целом можно выделить несколько этапов, оптимизация каждого из которых позволит повысить эффективность системы в целом. Однако следует учитывать, что достижение оптимальных параметров на одном этапе может негативно отразиться на эффективности остальных.

1.3.1. Генерация фотовозбужденных носителей заряда в нанокристаллах

В большинстве случаев предполагается работа с относительно большими устройствами, в которых фотосенсибилизация осуществляется массивом нанокристаллов. Оптимизация параметров единичного нанокристалла рассмотрена выше (см. 1.2. Гетероэпитаксиальные нанокристаллы). Для массива нанокристаллов не менее важным является низкая дисперсия параметров системы. Каждый энергетический уровень, отвечающий определенному квантовому состоянию, в системе оказывается представленным ансамблем близко лежащих энергетических уровней, создаваемых нанокристаллами с отличными от средних значений параметров. В качестве последних в первую очередь следует указать линейные размеры, форму нанокристаллов, а также элементарный состав.

Поглощение ансамбля нанокристаллов на длине волны, отвечающей переходу между энергетическими уровнями, определяется силой осциллятора данного перехода f_{ij} и числом структурных единиц [53]:

$$\varepsilon \sim f_{ij} V_{qd} N \quad (6), \text{ где}$$

ε - коэффициент экстинкции, V_{qd} - объем наночастицы, N - концентрация наночастиц.

Причем, как было показано в [54] ε связано с линейным размером нанокристалла как:

$$\varepsilon \sim d^a, \quad (7), \text{ где}$$

a принадлежит интервалу от 2 до 3.

Исходя из вышесказанного, поглощение ансамбля нанокристаллов можно увеличить как за счет увеличения концентрации, так и за счет увеличения размера нанокристаллов. Увеличение концентрации достигается при использовании структур с большой эффективной поверхностью. Увеличение линейного размера можно реализовать исходя из (3), т.е. для получения максимального коэффициента экстинкции из нескольких возможных материалов для создания нанокристалла с заданной величиной $E_g(QD)$ следует выбирать тот, для которого линейные размеры будут наибольшими.

1.3.2. Перенос носителей заряда из нанокристалла в матрицу

В настоящем разделе под проводящей средой понимается структура, ответственная за перенос носителей заряда от нанокристалла к соответствующим контактам. В качестве базовых требований к подобной структуре следует указать наличие эффективной поверхности, превышающей плоскую границу (см. 1.3.1. Генерация фотовозбужденных носителей заряда в нанокристаллах), высокие значения проводимости и отсутствие рекомбинации для носителей заряда.

Наличие органического стабилизатора на поверхности нанокристаллов (см. 1.1.5. Синтез коллоидных нанокристаллов) приводит к тому, что проводящая среда и нанокристалл оказываются пространственно разделенными. Отсюда единственным механизмом транспорта носителей заряда между нанокристаллом и проводящей средой представляется туннелирование. Поскольку в качестве фотосенсибилизатора рассматриваются нанокристаллы CdSe/CdS, нас интересует эффективность переноса

электронов (в Главе 1.2 Гетероэпитаксиальные нанокристаллы показано, что дырки в гетероэпитаксиальном кристалле CdSe/CdS локализованы в ядре).

Туннелирование электронов из точки в матрицу будет эффективным, если край зоны проводимости в матрице будет расположен ниже нижнего первого электронного уровня в квантовой точке. В соответствии с моделью, представленной в [55, 56] и подтвержденной экспериментально в [57], увеличение энергетического зазора между краем зоны проводимости матрицы и нижним электронным уровнем в нанокристалле приводит к увеличению скорости (рис. 1.12) и амплитуды инжекции носителей заряда в матрицу.

На основе представленных в литературе данных совокупности условий, изложенных в настоящем параграфе, удовлетворяют пористые матрицы ZnO [58, 59], TiO₂ [60, 61] и SnO₂ [62, 63]. При этом матрица диоксида олова представляется структурой с наибольшим потенциалом [57].

В данном разделе также необходимо указать негативное влияние увеличения размеров нанокристалла на эффективность переноса носителей в матрицу (см. 1.3.1. Генерация фотовозбужденных носителей заряда в нанокристаллах). Вследствие туннельного механизма транспорта, область нанокристалла dV , для которой вероятность перехода электрона в проводящую среду будет наибольшей, связана с линейными размерами нанокристалла d как:

$$dV \sim d^2, \tag{8}, \text{ где}$$

При этом вероятность рождения электрон-дырочной пары, а также ее рекомбинации в единице объема в самом нанокристалле остается неизменной. При сравнении эффективности инжекции от единичных нанокристаллов различного размера при неизменной концентрации оптимальным выбором будут нанокристаллы наименьшего размера.

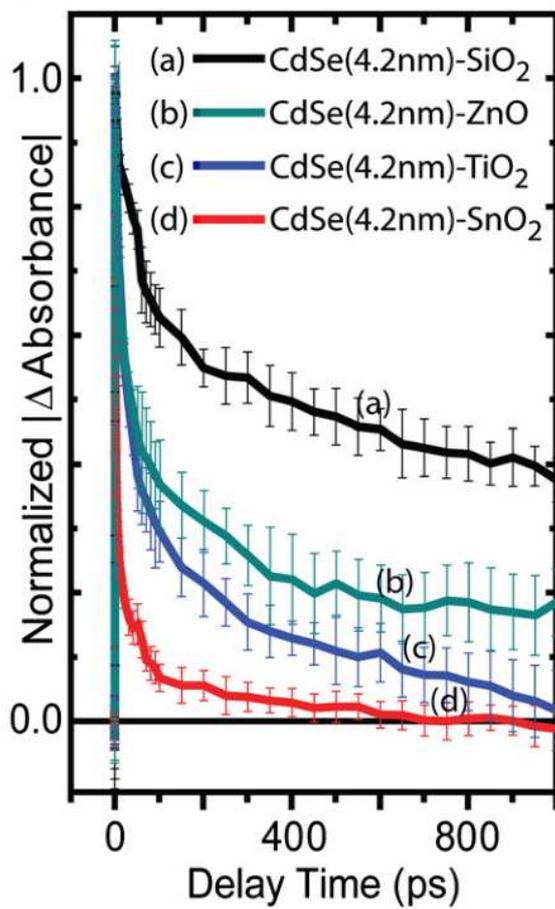


Рис. 1.12. Кинетика поглощения структур с квантовыми точками CdSe: CdSe-SiO₂(a), CdSe-ZnO(b), CdSe-TiO₂(c), CdSe-SnO₂(d). [57]

1.3.3. Пористая поликристаллическая матрица оксида

Как было показано в ранее (см. 1.3.2. Перенос носителей заряда из нанокристалла в матрицу) оптимальной проводящей структурой для нанокристаллов CdSe/CdS является пористая матрица SnO₂, представляющая собой неупорядоченный массив кристаллитов различного размера. Каждый кристаллит покрыт слоем хемсорбированного кислорода, что приводит к формированию приповерхностного обедненного слоя. Как следствие, в системе формируются системы межкристаллических энергетических барьеров для носителей заряда [64]. Проводимость такой системы будет определяться электронными свойствами объема кристаллитов и транспортом носителей через межкристаллитные барьеры (рис. 1.13) [65].

Как показано в [65, 66] в подобной структуре можно выделить два различных механизма электропроводности:

Механизм поверхностных ловушек (Surface Trap Limited Conductance). Проводимость определяется изменением концентрации носителей заряда в обедненном слое. Наличие межкристаллитных барьеров не влияет на электропроводность. Такая ситуация возможна при малых в сравнении с тепловой энергией величинах межкристаллитных барьеров. Также подобная ситуация может наблюдаться в случае поверхностной проводимости. Основным параметром, определяющим проводимость, является толщина обедненного слоя.

Механизм барьерной проводимости (Barrier-Limited Conductance). Данный механизм реализуется, если энергия межкристаллитных барьеров превышает тепловую энергию. Основным параметром является высота барьера на границе кристаллитов [66].

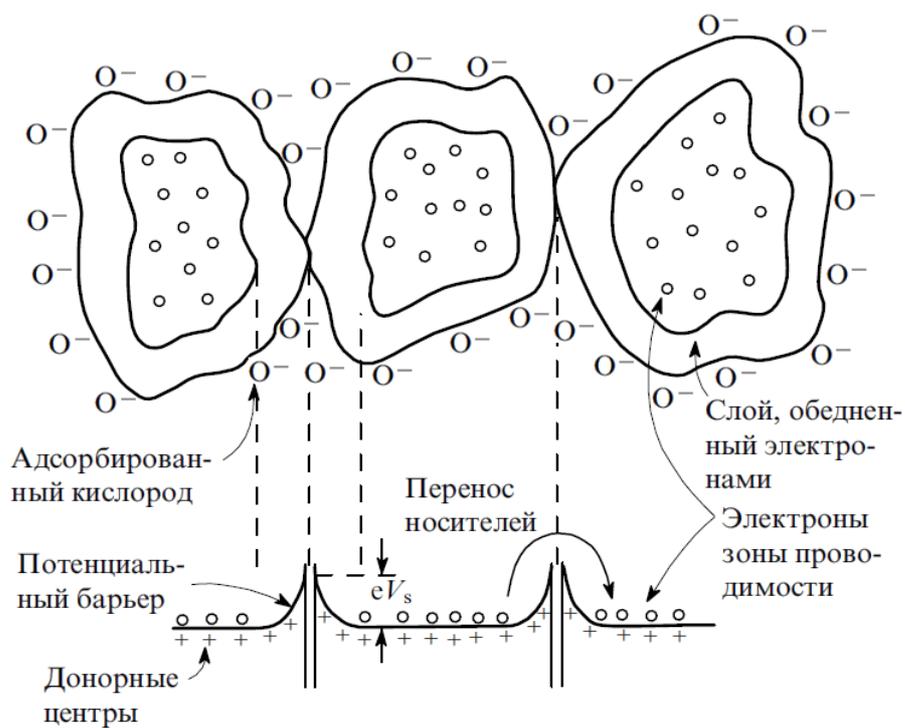


Рис. 1.13. Схема структуры поликристаллического оксида (вверху) и соответствующая зонная диаграмма (внизу) [66]

Проведенные в работах [67, 68] эксперименты показали, что для поликристаллических оксидов изменение подвижности носителей заряда при изменении их концентрации мало и не вносит существенного вклада в изменение проводимости. Проведенное в [69] численное моделирование величин межкристаллитных барьеров демонстрирует монотонное уменьшение барьеров при уменьшении размера кристаллитов. При этом форма самих кристаллитов практически не влияет на величину барьеров. Теоретически рассчитано [69] и экспериментально подтверждено [70], что барьерный механизм проводимости может реализоваться только для крупных кристаллитов, линейные размеры которых превышают удвоенную толщину обедненного слоя на границе.

Как показано в [66], проводимость, обусловленная механизмом поверхностных ловушек, линейно зависит от поверхностного заряда; проводимость, обусловленная барьерным механизмом, имеет экспоненциальную зависимость. Таким образом, при создании в системе барьерного механизма проводимости становится возможным проведение высокоточных фотоэлектрических измерений.

1.5. Проблематика и постановка задачи

Из анализа литературных данных можно сделать вывод, что структуры с квантовыми точками уже достаточно давно являются объектом интенсивных исследований. Получен значительный объем экспериментальных данных. Для многих систем созданы модели, позволяющие достаточно точно предсказать экспериментальные результаты

Тем не менее, при рассмотрении нанокристаллоав и систем с ними необходимо отметить наличие существенных несоответствий между экспериментальными результатами различных групп. Более того, поскольку гетероэпитаксиальный нанокристалл сам по себе является крайне сложной системой, создание достоверных моделей для анализа части процессов в подобных объектах крайне трудоемко и на настоящий момент не завершено. В качестве примера несоответствий между экспериментальными результатами различных групп можно привести представленную в литературе информацию о модификацию спектральных характеристик нанокристаллов CdSe при внедрении их пористую матрицу оксида. В работах [71-75] авторы приводят данные о величине сдвига в спектральных зависимостях поглощения, обусловленного особенностями нанокристаллов при внедрении их в матрицу. При этом в различных работах величина сдвига различна, а для некоторых работ имеет различный знак. Другим подобным примером является информация о структуре гетероэпитаксиального нанокристалла CdSe/CdS, обеспечивающей максимум квантового выхода [8, 76-78]. Во многом такое состояние проблемы обусловлено сложностью исследуемых объектов. Как следствие, на настоящий момент многие процессы в гетероэпитаксиальных нанокристаллах не имеют законченной теоретической модели. Можно указать, например, на теорию дефектообразования для 0D объектов.

С учетом вышесказанного основной целью работы является определение ключевых параметров, влияющих на эффективность фотосенсибилизации пористой матрицы SnO₂ с

помощью гетероэпитаксиальных нанокристаллов CdSe/CdS. Необходимо отметить, что использование матрицы диоксида олова в качестве фотосенсибилизируемой нанокристаллами структуры в целом достаточно ново и возможно в силу создания методики синтеза [79], позволяющей создавать слабочувствительные к изменению газового состава структуры.

Постановка задачи в такой форме предполагала проведение комплексных исследований оптических и электрофизических свойств композитных структур на основе SnO₂, фотосенсиблированных гетероэпитаксиальными нанокристаллами CdSe/CdS. При этом все объекты исследования были получены в одинаковых условиях и со следованием неизменному технологическому процессу.

Глава 2. Методика эксперимента

В настоящей работе были проведены комплексные исследования, включающие в себя изучение оптических свойства коллоидных квантовых точек CdSe различного размера (размер варьируется от 2.7 до 4.2 нм), коллоидных гетероэпитаксиальных квантовых точек CdSe/CdS (толщина оболочки CdS варьируется от 0 до 6 атомных слоев при фиксированном размере ядра CdSe 3.2 нм); фотоэлектрических свойства структур SnO₂ с квантовыми точками CdSe, CdS/CdS в качестве фотосенсибилизатора.

Совокупность проведенных в данной работе исследований включает:

- Данные просвечивающей электронной микроскопии (TEM) и рентгеновской дифракции (XRD) для коллоидных нанокристаллов CdSe и CdSe/CdS.
- Данные сканирующей электронной микроскопии (SEM) и рентгеновской дифракции (XRD) для матриц SnO₂
- Данные темнопольной микроскопии (HAADF-STEM) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) для структур SnO₂, фотосенсибилизированных нанокристаллами CdSe
- Спектроскопия поглощения и фотолюминесценции нанокристаллов CdSe различного размера и гетероэпитаксиальных нанокристаллов CdSe/CdS с различной толщиной оболочки CdS. Спектральный диапазон 400-750 нм, температура T = 300K
- Кинетика нарастания и спада фотопроводимости структур SnO₂, фотосенсибилизированных нанокристаллами CdSe различного размера и гетероэпитаксиальными нанокристаллами CdSe/CdS с различной толщиной оболочки CdS. Температура T = 300K
- Спектроскопия фотопроводимости структур SnO₂, фотосенсибилизированных нанокристаллами CdSe различного размера и гетероэпитаксиальными

нанокристаллами CdSe/CdS с различной толщиной оболочки CdS. Спектральный диапазон 400-750 нм, температура $T = 300\text{K}$

- Температурная зависимость фотопроводимости структур SnO_2 , фотосенсибилизированных нанокристаллами CdSe различного размера и гетоэпитаксиальными нанокристаллами CdSe/CdS с различной толщиной оболочки CdS. Температурный диапазон 77-300K

2.1. Экспериментальные установки

При осуществлении эксперимента все измерения проводились в условиях полной экранировки образцов от внешнего излучения. После монтажа образца в соответствующую измерительную схему и перед непосредственным проведением эксперимента выдерживался временной интервал, достаточный для полной релаксации к стационарному состоянию. При проведении фотоэлектрических измерений к исследуемому образцу подводились независимые токовые и потенциальные контакты. Все фотоэлектрические измерения проводились в областях линейности вольтамперных характеристик.

Спектроскопия поглощения и фотолюминесценции

Спектры поглощения и фотолюминесценции были получены с помощью спектрометра Avaspec-2048. Принципиальная измерительная схема представлена на рис. 2.1 и состоит из расположенных на оптической доске источника излучения (1); волновода с фокусирующим зеркалом; исследуемого образца (3); волновода с дефокусирующим зеркалом (4); детектора (5).

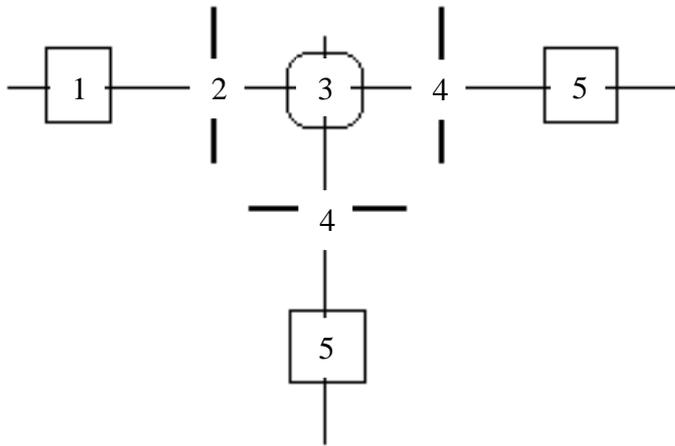


Рис. 2.1 Принципиальная измерительная схема для получения спектров поглощения и фотолуминесценции.

Для получения спектров фотолюминесценции и поглощения нанокристаллов в качестве источника излучения использовался источник излучения AvaLight-Hal (2700K) с известным спектром (рис. 2.2).

Полученные спектральные зависимости фотолюминесценции корректировались с учетом аппаратной функции спектрометра (рис. 2.3). Спектральные зависимости поглощения нанокристаллов корректировались с учетом поглощения стеклянных подложек:

$$A = \log(I_{referece} - I_{dark}) - \log(I_{sample} - I_{dark}) \quad (9), \text{ где}$$

I_{dark} , $I_{referece}$, I_{sample} - детектируемая прибором интенсивность при выключенной засветке, включенной подсветке без образца и включенной подсветке с образцом, установленным на пути светового пучка соответственно.

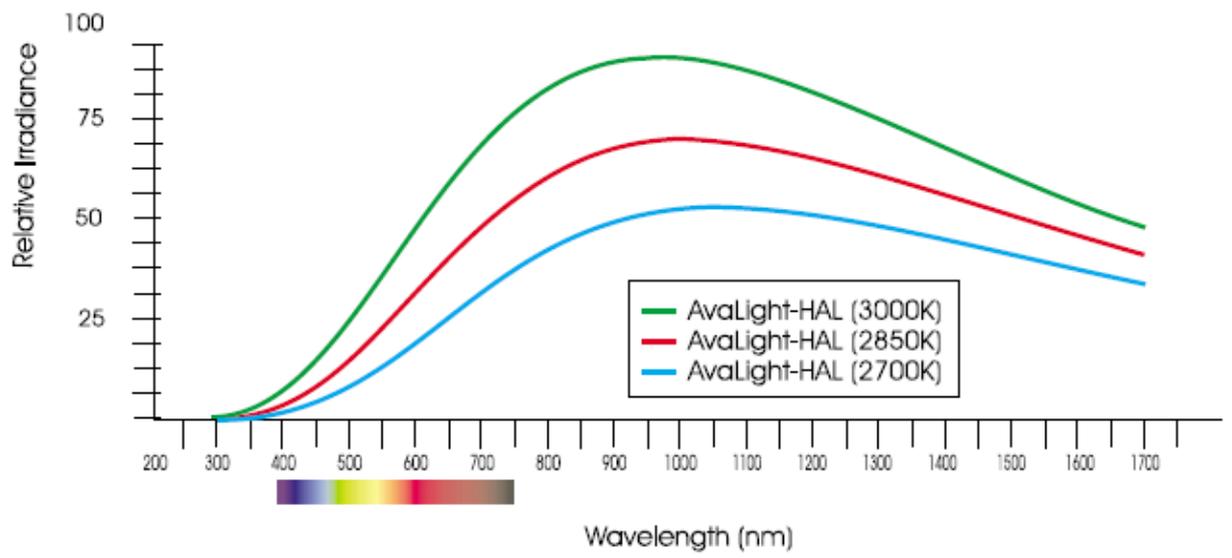


Рис. 2.2. Спектр испускания ламп AvaLight-Hal.

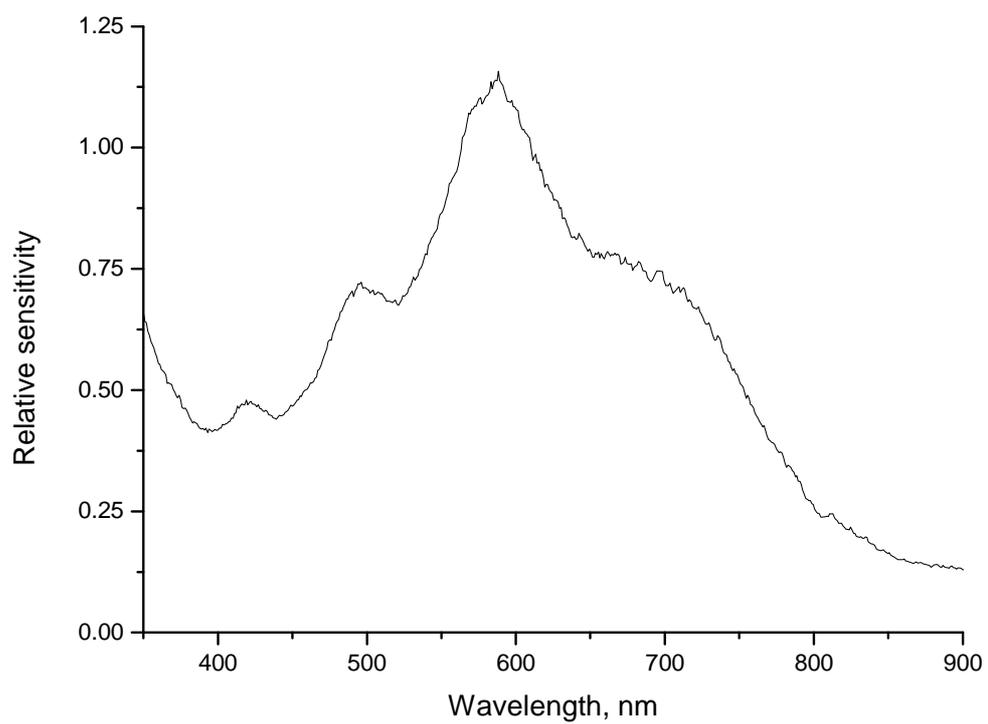


Рис. 2.3. Аппаратная функция спектрометров Avaspec-2048.

Спектроскопия фотопроводимости структур SnO₂-QD

Спектральные зависимости фотопроводимости структур с нанокристаллами были получены с помощью приборов МДР-206, Kietley 2612. Измерительная схема представлена на рис. 2.4 и состоит из последовательно расположенных на оптической доске источника белого света (1); прерывателя светового потока (2); монохроматора МДР-405; исследуемого образца (4).

В качестве источника излучения, падающего на образец использовалась лампа белого света мощностью 100Вт/см² с известным спектром (рис. 2.5), дополнительно модулируемым посредством монохроматора МДР-405.

Прибор Kietley 2612 использовался как источник постоянного напряжения и регистратора тока, протекающего через образец. Работа измерительной установки была автоматизирована с использованием программы, написанной в среде LabView.

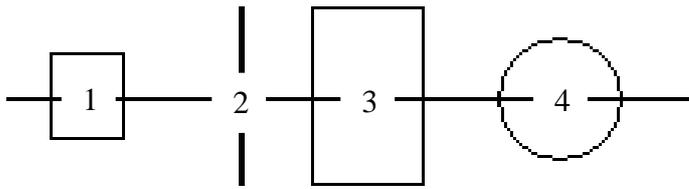


Рис. 2.4 Принципиальная измерительная схема для получения спектров фотопроводимости

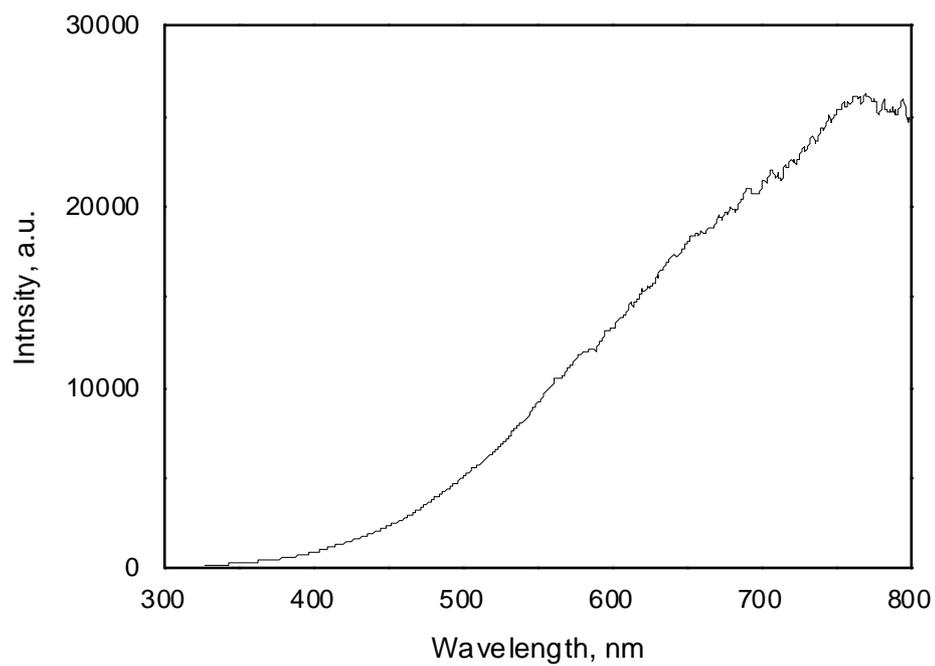


Рис. 2.5. Спектр лампы белого света

Кинетика и температурные зависимости фотопроводимости структур SnO₂-QD

Для проведения измерений исследуемые образцы помещались в специальную камеру (рис. 2.6). Внешний кожух этой камеры представляет собой герметичный латунный цилиндр (1). Проведенные к образцу (3) контакты (4) поступают в измерительную камеру через «световой ключ» (2), что позволяет избавиться от фонового инфракрасного излучения. Перед проведением измерений камера откачивалась и наполнялась газообразным азотом, который играл роль теплообменного газа.

Температурные измерения проводились путем опускания камеры с образцом в криостат с жидким азотом, в парах которого происходило медленное охлаждение до температуры криожидкости. Скорость охлаждения регулировалось за счет изменения положения камеры над уровнем азота. Температура образца измерялась с помощью калиброванной термопары Cu–Cu + 7% Fe, холодный спай которой (5) помещался вблизи образца, а теплый – в стакан с тающим снегом. Точность определения температуры составляла 0.5 К. Подсветка образцов осуществлялась смонтированным внутри камеры светодиодом (6) с максимумом спектральной плотности излучения на длине волны $\lambda_{\text{diode}} = 455$ нм.

Для каждого исследуемого образца проводилось два цикла измерений: охлаждение от комнатной температуры до температуры криожидкости и отогрев от температуры криожидкости до комнатной температуры. Сопоставление полученных данных позволяло говорить о квазистационарности процессов в измерительной камере и равномерности охлаждения всей камеры.

Прибор Kietley 2612 использовался как источник постоянного напряжения и регистратора тока, протекающего через образец. Работа измерительной установки была автоматизирована с использованием программы, написанной в среде LabView.

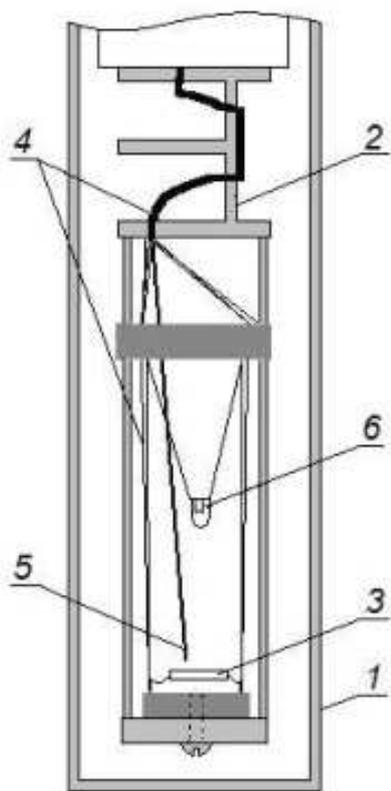


Рис. 2.6. Измерительная камера для изучения кинетики и температурной зависимости проводимости. 1 – изолирующая камера, 2 – световой ключ, 3 – исследуемый образец, 4 – токонесущие провода, 5 – холодный спай термопары, 6 – источник подсветки.

2.2. Исследованные образцы

2.2.1. Коллоидные квантовые точки CdSe

Квантовые точки CdSe различного размера были синтезированы высокотемпературным коллоидным методом с использованием олеиновой кислоты в качестве стабилизатора [80-82].

Размер квантовых точек d был определен двумя независимыми методами: с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ) и из данных спектроскопии видимого поглощения.

Для получения данных о размере нанокристаллов на основе ТЕМ, исходные золи нанокристаллов разбавлялись до концентрации 10^{14} наночастиц/мл и наносились на пленку из поливинилформала с фиксирующей медной сеткой. Данные ТЕМ были получены с помощью микроскопа LEO Омега 912АВ на рабочем ускоряющем напряжении 100 кэВ. Для повышения контраста съемка проводилась на областях истоньшения пленки (рис. 2.7).

Обработка полученных данных производилась с помощью программы Image Pro Plus 6.0 после чего для случайной выборки из 200 частиц строились столбчатые гистограммы распределения по линейным размерам. Средние значения линейных размеров нанокристаллов и дисперсия по размеру (менее 8% для всех образцов) были определены из аппроксимации функцией Гаусса полученных выше гистограмм.

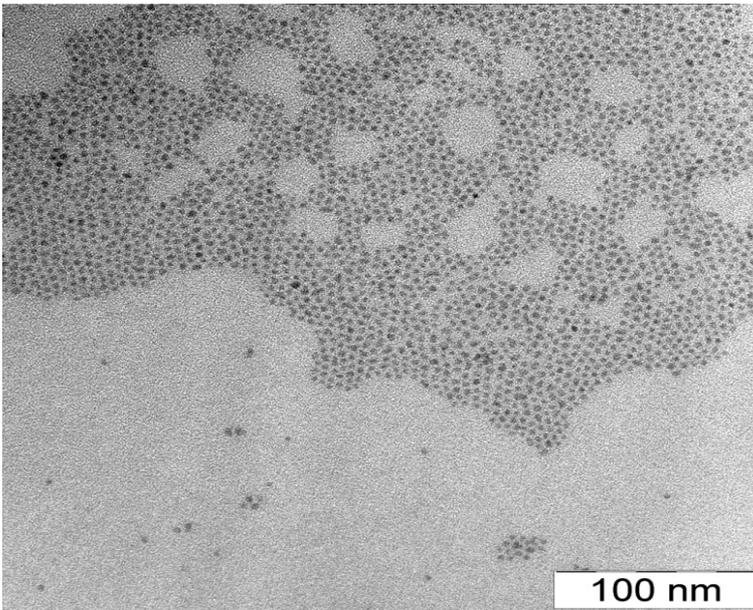


Рис. 2.7. Данные просвечивающей электронной микроскопии для нанокристаллов CdSe

Для получения информации о размере нанокристаллов d из данных спектроскопии видимого поглощения использовалась калибровка, приведенная в работах [83, 84] для нанокристаллов CdSe с характерными размерами 2-8 нм:

$$d = 59.60816 - 0.54736 \times \lambda + 1.8873 \times 10^{-3} \times \lambda^2 - 2.86743 \times 10^{-6} \times \lambda^3 + 1.62974 \times 10^{-9} \times \lambda^4 \quad (10), \text{ где}$$

λ - длина волны, отвечающая положению первого экситонного максимума в спектре поглощения нанокристалла.

Спектральные зависимости оптического поглощения для нанокристаллов CdSe различного размера в гексане представлены на рис. 2.8 (методика проведения эксперимента изложена в 2.1.).

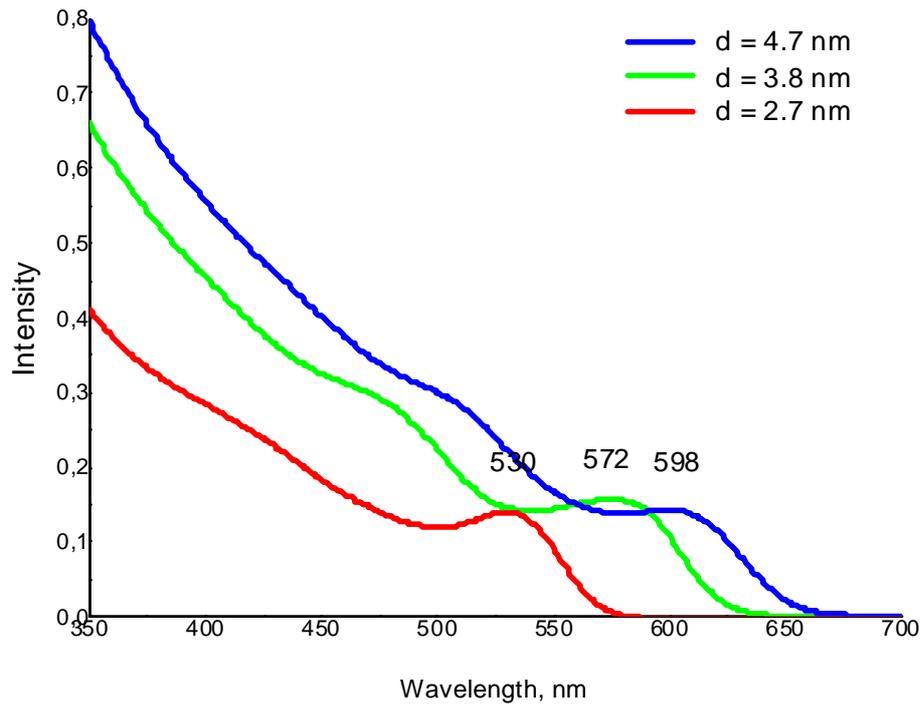


Рис. 2.8. Спектральная зависимость оптического поглощения квантовых точек CdSe различного размера в гексане. Полученный на основе калибровок [83, 84] средний размер представлен на графике.

Итоговые данные по размеру нанокристаллов приведены в Таблице 2.1. Как видно из таблицы, средний размер нанокристаллов, полученный различными методами в целом неплохо согласуется друг с другом. Разница средних размеров нанокристаллов, полученных различными методами, является монотонной, незнакопеременной функцией, что указывает на некую систематическую ошибку в одном из методов. В качестве таковой в первую очередь рассматривается неверное определение границы нанокристаллов при обработке изображений ТЕМ. В дальнейшем при обсуждении линейных размеров нанокристаллов используются данные, полученные из спектроскопии оптического поглощения.

Образец	Размер (данные ТЕМ), нм	Размер (данные спектроскопии), нм
CdSe_1	2.7	2.6
CdSe_2	3.8	3.6
CdSe_3	4.7	4.5

Таб. 2.1. Средний линейный размер нанокристаллов CdSe, полученный с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ) и из данных спектроскопии видимого поглощения.

2.2.2. Гетероэпитаксиальные нанокристаллы CdSe/CdS

Квантовые точки CdSe/CdS с различной толщиной оболочки CdS были синтезированы методом непрерывного роста в соответствии с методикой, изложенной в [85]. Рост оболочки CdS происходил на ранее полученных нанокристаллах CdSe фиксированного размера.

Фазовый состав и структура нанокристаллов CdSe/CdS исследовались методом рентгеновской дифракции на дифрактометре Rigaku D/MAX 2500 с использованием Cu K_α излучения. Образцы получались при нанесении зольей гексана на поверхность монокристаллических пластин кремния $\langle 100 \rangle$ и дальнейшем высушивании их на воздухе.

На рис. 2.9 представлены данные рентгеновской дифракции для гетероэпитаксиальных нанокристаллов CdSe/CdS. Исследование фазового состава проводилось методом профильного анализа представленных дифрактограмм с дальнейшим сопоставлением полученных данных с рентгенограммами CdSe, CdS (структурный тип сфалерит) каталога ICDD PDF2.

По данным рентгенофазового анализа образцу CdSe_1 можно приписать структуру сфалерита. Для всех образцов серии CdSe_1/CdS из-за малого размера областей когерентного рассеяния полученные рефлексы представляют собой совокупную дифракцию на ядре и оболочке. С увеличением толщины оболочки вклад от нее будет возрастать. Можно говорить об общей тенденции: увеличение толщины оболочки CdS происходит к монотонному сдвигу положения рефлексов в сторону больших значений углов. Кроме того при толщине оболочки CdS больше некоторых значений (образцы CdSe1/CdS_2, CdSe1/CdS_3) на дифрактограммах появляется дополнительный рефлекс, отвечающий $2\theta = 29.7$. Для образца с максимальной толщиной оболочки (CdSe1/CdS_3) фазовый анализ позволяет идентифицировать единственную фазу кубического сульфида кадмия.

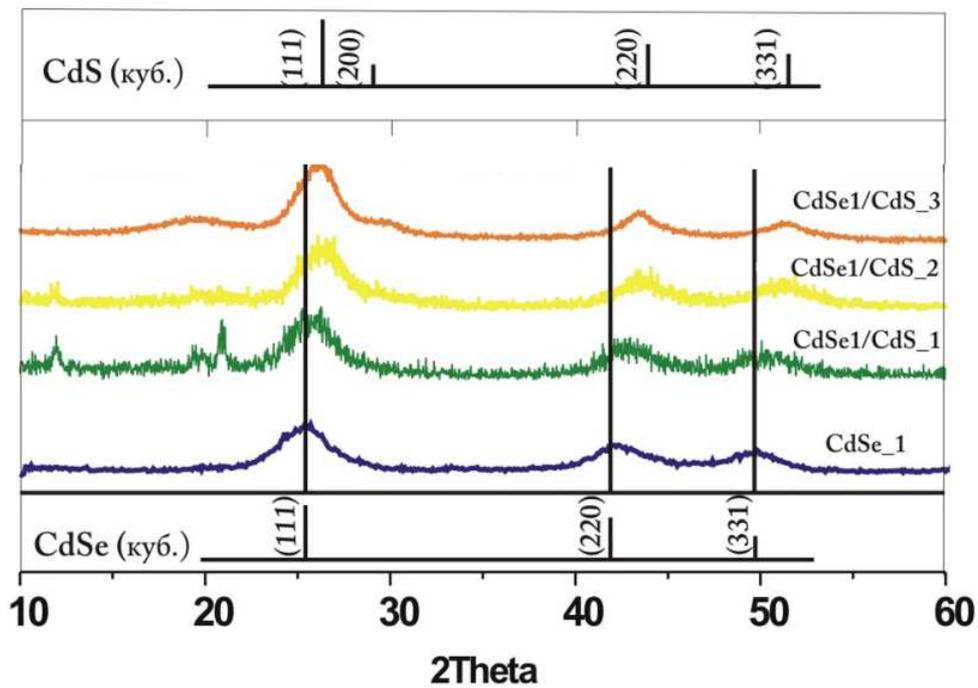


Рис. 2.9. Данные рентгеновской дифракции для гетероэпитаксиальных нанокристаллов CdSe/CdS с различной толщиной оболочки CdS. CdSe_1 отвечает ядру CdSe без оболочки; структуры CdSe1/CdS_1, CdSe1/CdS_2, CdSe1/CdS_3 упорядочены по мере роста толщины оболочки CdS.

Из совпадения структурных типов ядра и оболочки, а также монотонности сдвига рефлексов можно говорить об эпитаксиальном характере роста оболочки CdS.

Размер ядра CdSe был определен тремя независимыми методами: с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ); из данных спектроскопии видимого поглощения и рентгеновской дифракции.

Получение размеров нанокристаллов на основе данных рентгеновской дифракции может быть произведено из оценки областей когерентного рассеяния по уширению рефлексов дифрактограмм на половине высоты по формуле Шерера:

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (11) \text{ где,}$$

d – средний размер нанокристаллов, λ - длина волны излучения, β - ширина рефлекса на полувысоте, θ - дифракционный угол, k - коэффициент, зависящий от формы нанокристалла (0.9 для сферических частиц).

Определение размеров ядра CdSe с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ) и из данных спектроскопии видимого поглощения проводилось в соответствии с методикой, изложенной в 2.2.1.

Линейные размеры гетероэпитаксиальных нанокристаллов CdSe/CdS были получены с помощью метода на основе микроскопии (ТЕМ) (см. 2.2.1). Данные (ТЕМ) представлены на рис. 2.10.

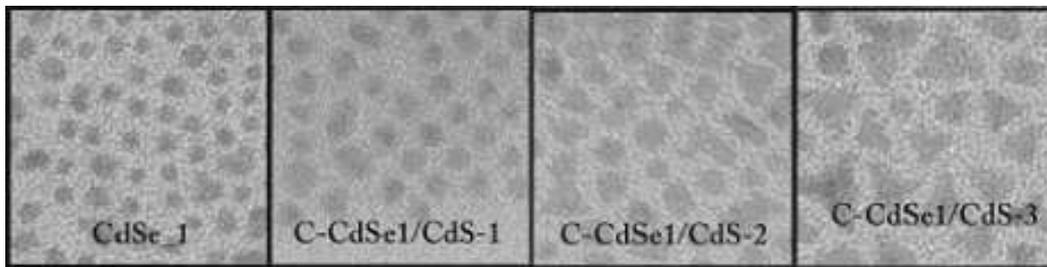


Рис. 2.10. Данные просвечивающей электронной микроскопии для гетероэпитаксиальных нанокристаллов CdSe/CdS с различной толщиной оболочки CdS. CdSe_1 отвечает ядру CdSe без оболочки; структуры CdSe1/CdS_1, CdSe1/CdS_2, CdSe1/CdS_3 упорядочены по мере роста толщины оболочки CdS.

Анализ изображений ТЕМ показывает, что с ростом оболочки форма нанокристаллов CdSe/CdS меняется от сферической к пирамидальной, с треугольным основанием. В соответствии с [8] подобная модификация формы связана с приоритетным ростом граней (100). При значительной толщине оболочки CdS итоговый нанокристалл CdSe/CdS представляет собой сферическое ядро CdSe, заключенное в тетраэдрическую оболочку CdS. Поскольку на настоящий момент не существует общепринятого и достоверного описания тетраэдрических гетероэпитаксиальных частиц, для определения числа монослоев оболочки использовалась сферическая концентрическая модель, предложенная в [8]. Объему оболочки CdS, полученному из данных ТЕМ (суммарный объем видимого нанокристалла тетраэдрической формы за вычетом объема ядра), ставился в соответствие объем сферической оболочки, содержащей известное количество монослоев. Полученные данные о линейных размерах нанокристаллов приведены в Таблице 2.2.

Образец	Размер (ТЕМ), нм	Размер (Спектроск.), нм	Размер (РФА), нм	Число монослоев (ТЕМ)
CdSe_1	3.2	3.1	2.9	0
CdSe_1/CdS-1	4.1	-	-	1
CdSe_1/CdS-2	5.3	-	-	3
CdSe_1/CdS-3	8.8	-	-	4

Таб. 2.2. Средний линейный размер нанокристаллов CdSe/CdS, полученный с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ); из данных спектроскопии видимого поглощения и рентгеновской дифракции.

2.2.3. Пористые пленки диоксида олова

Матрицы SnO₂ представляли собой пористые пленки толщиной 10-20 мкм. Для исследования их микроструктуры использовались методы сканирующей электронной микроскопии (SEM) и рентгеновской дифракции.

Рентгенограммы были получены с использованием дифрактометра Rigaku с монохроматическим Cu(Kα) излучением (~1.79Å). Из оценок уширения отражения в рентгенограммах на основе уравнения Шеррера (11) был найден средний размер кристаллитов SnO₂ - 20 нм. Данные SEM были получены с помощью микроскопа LEO Supra 50VP Омега. Результаты показали, что матрица диоксида олова имеет пористую микроструктуру и состоит из объединений нанокристаллитов в агломераты с характерными размерами 1 мкм (рис. 2.11).

В соответствии с методикой, изложенной в 2.1, для пленок диоксида олова были получены спектральные зависимости фотопроводимости (рис. 2.12). Наблюдаемый в диапазоне длин волн от 450 до 750 нм фотоотклик незначителен. При этом, как следует из рис. 2.8, данный спектральный диапазон отвечает положению первого экситонного пика для нанокристаллов CdSe различного размера.

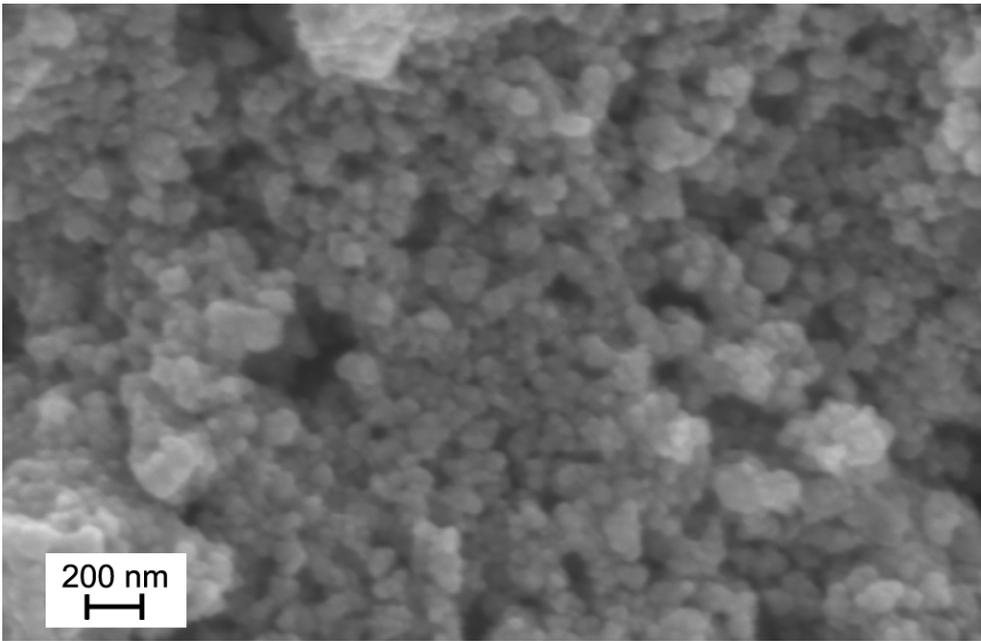


Рис. 2.11. Данные сканирующей электронной микроскопии для матрицы SnO₂

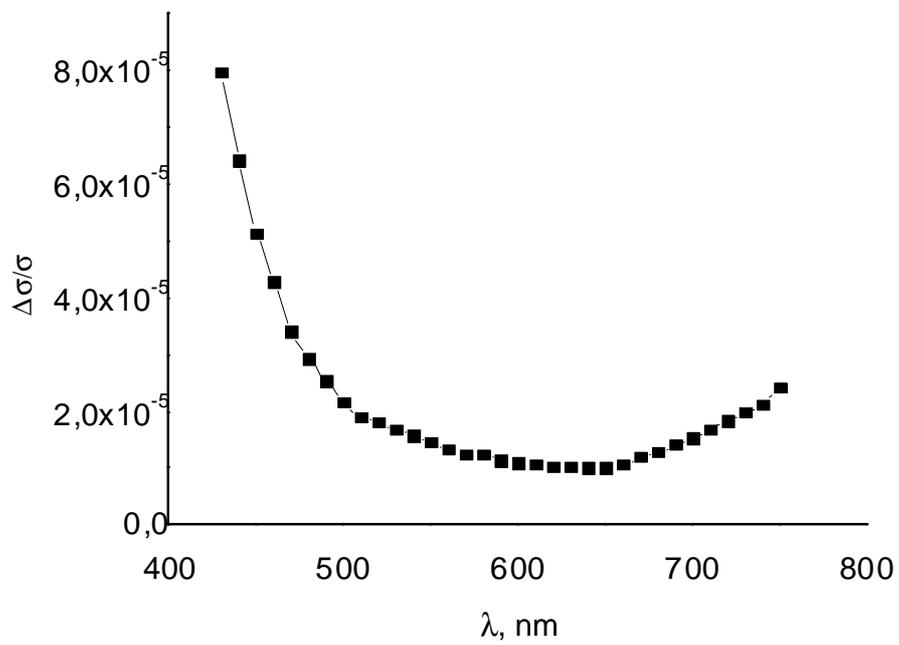


Рис. 2.12. Спектральная зависимости фотопроводимости матрицы SnO₂

2.2.4. Структуры на основе пленок SnO₂ с внедренными нанокристаллами

Для нанесения квантовых точек на поверхность матриц, пленки SnO₂ выдерживались в течение 24 часов в растворе соответствующих коллоидных точек в гексане, после чего промывались чистым гексаном и высушивались. Для проведения фотоэлектрических измерений на поверхность пленок напылялись золотые контакты методом термического испарения на предварительно нанесенный подслой хрома. Расстояние между контактами составляло 0.1 мм, ширина пленок - 4 мм. При монтаже образца на слой золота микропаяльником наносились токовые контакты с использованием сплава 95%In + 4%Au + 1%Ag.

Структуры SnO₂ с квантовыми точками CdSe исследовались методом темнопольной микроскопии (HAADF-STEM), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) и оптического поглощения. Данные HAADF-STEM были получены на электронном микроскопе Titan G3, снабженном зондом коррекции сферической абберации. Темнопольная микроскопия демонстрирует появление зерен размера 3-5 нм на поверхности матрицы после выдержки в растворе нанокристаллов (рис. 2.13).

Для проведения EDX измерений исследуемые структуры измельчались в ступке и добавлялись в раствор этанола. Полученная суспензия наносилась на кремниевые подложки. Представленные на рис. 2.14 данные демонстрируют наличие атомов Cd, Se в структурах.

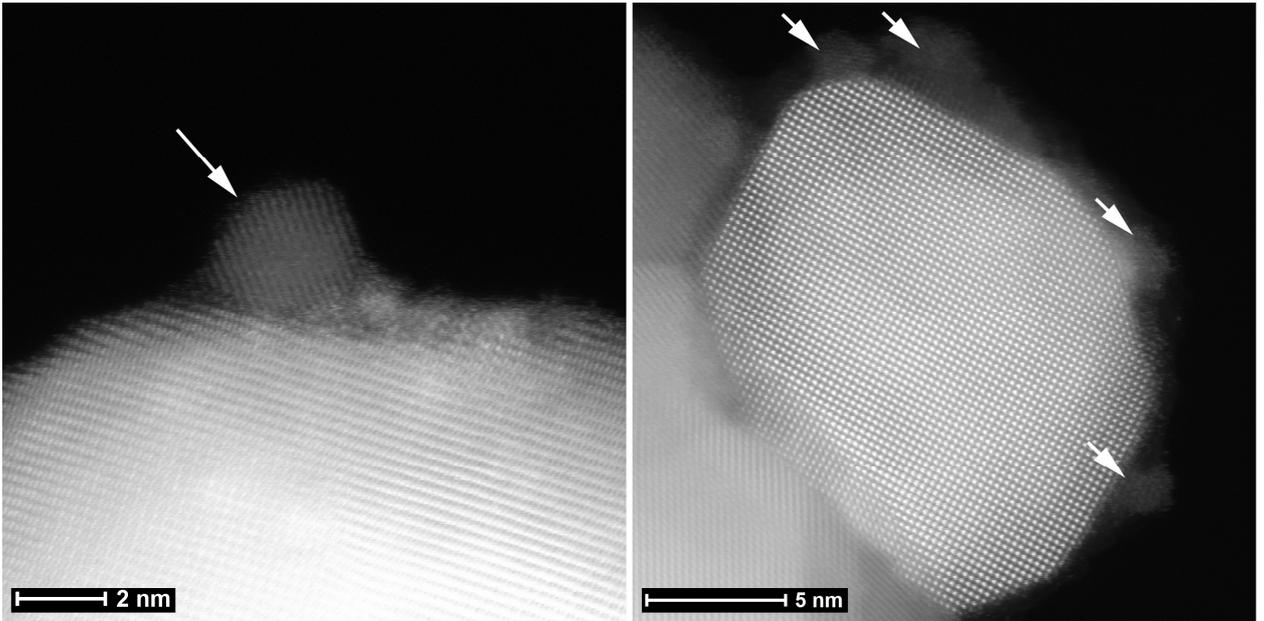


Рис. 2.13. Данные темнопольной микроскопии для структуры SnO₂ с квантовыми точками.

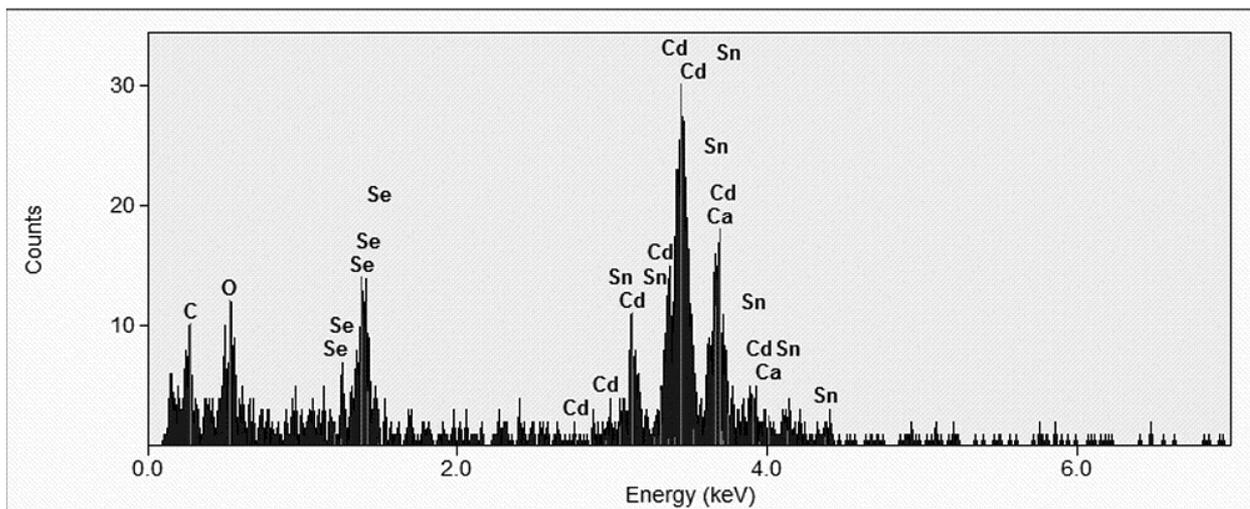


Рис. 2.14. Данные энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии для структуры SnO_2 с квантовыми точками.

Измерения оптического поглощения для структуры SnO_2 с квантовыми точками CdSe проводились в соответствии с методикой, изложенной в 2.1. Вследствие значительной толщины пленок SnO_2 (см. 2.2.3), время накопления сигнала составляло 8 часов. На рис. 2.15 представлено изменение в спектральной зависимости поглощения для структуры SnO_2 после внедрения в нее квантовых точек CdSe размером 3.2 нм. Наблюдается четко разрешимый локальный максимум на длине волны 560 нм, отвечающий поглощению нанокристаллов CdSe в растворе.

Таким образом, можно утверждать, что происходит эффективное механическое внедрение нанокристаллов CdSe в матрицу SnO_2 . Нефоточувствительность матрицы SnO_2 в рабочем диапазоне 500-750 нм (рис.25) , а также наличие в спектрах поглощения структур с квантовыми точками пиков, характерных для исходных нанокристаллов (рис 21, 28), свидетельствуют о том, что фотоэлектрические свойства структур SnO_2 -CdSe обусловлены поглощением внедренных нанокристаллов.

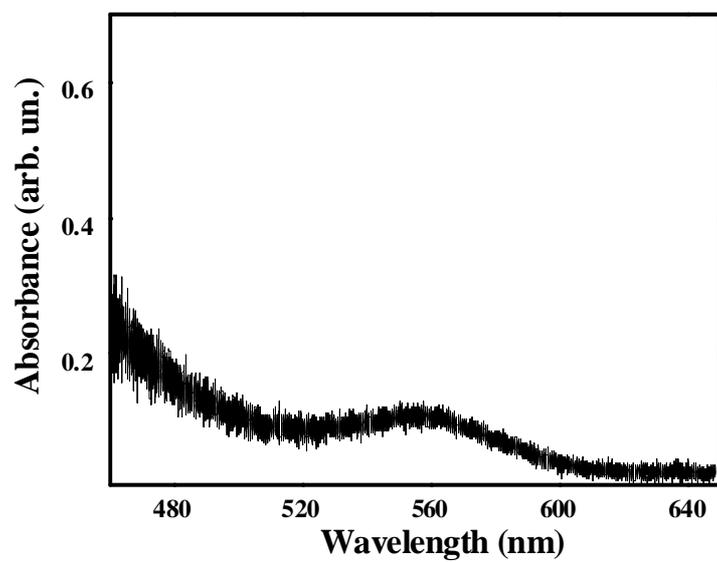


Рис. 2.15. Спектральные зависимости поглощения структуры SnO_2 с квантовыми точками CdSe размера 3.2 нм

Глава 3. Электрофизические и оптические свойства структур SnO₂ с квантовыми точками CdSe различного размера

3.1. Кинетика нарастания и спада фотопроводимости для структур SnO₂ с квантовыми точками CdSe различного размера

Для сравнения особенностей кинетики фотопроводимости различных структур все экспериментальные исследования проведены в определенной последовательности. Первоначально в течение 10 минут регистрировалась проводимость структуры в темновых условиях, затем включался источник подсветки и в течение 60 минут наблюдалась кинетика роста проводимости. После выключения подсветки в последующие 60 минут регистрировалась кинетика релаксации к исходному темновому состоянию, после чего производилось повторное включение источника подсветки. Все измерения проводились при комнатной температуре. Экспериментальные данные для структур SnO₂ с квантовыми точками CdSe наименьшего (2.7 нм) и наибольшего (4.7 нм) размера представлены на рис. 3.1.

Для всех структур SnO₂ с квантовыми точками CdSe характерно существенное изменение фотопроводимости при включении источника подсветки. Поскольку чистые матрицы диоксида олова практически нефоточувствительны в диапазоне длин волн от 450 до 750 нм, ответственными за возникающий в композитных структурах SnO₂-CdSe фотоотклик могут быть только квантовые точки CdSe.

Проведенные измерения позволили установить, что с увеличением размера нанокристаллов CdSe величина относительного сигнала фотопроводимости σ/σ_0 (σ_0 — проводимость в темновых условиях) уменьшается, а характерные времена выхода кривых на насыщение увеличиваются. Релаксация проводимости к равновесному значению после выключения подсветки имеет задержанный характер.

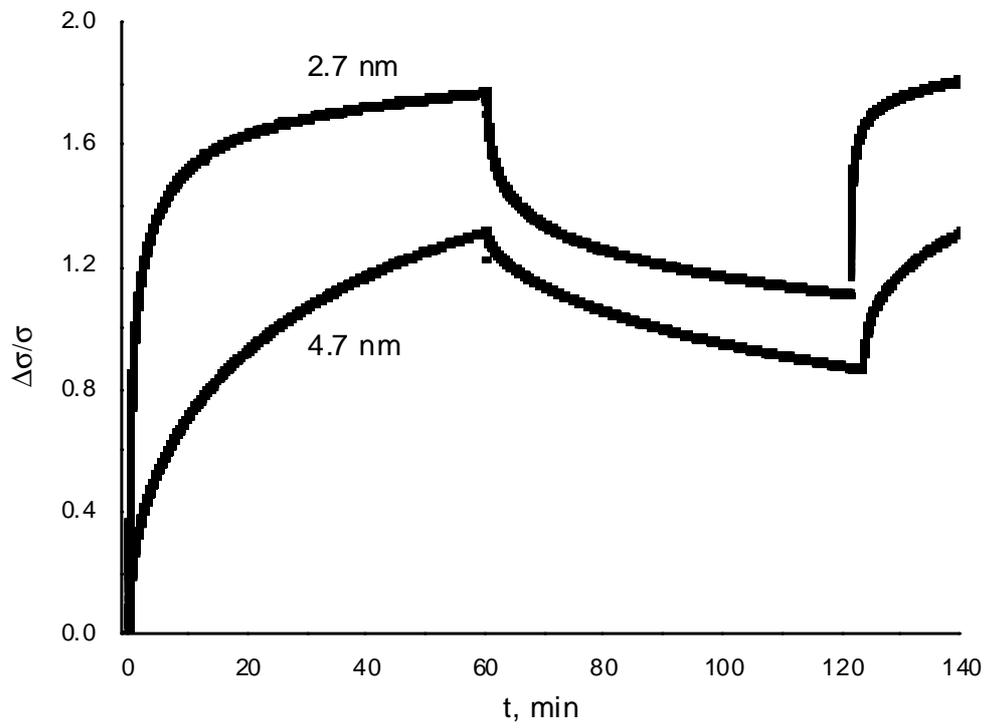


Рис. 3.1. Кинетика нарастания и спада фотопроводимости σ/σ_0 для структур SnO_2 с квантовыми точками CdSe различного размера. Размер нанокристаллов указан у кривых.

3.2. Спектральные зависимости фотопроводимости для структур SnO₂ с квантовыми точками CdSe различного размера

Поскольку фотопроводимость структур SnO₂ с квантовыми точками CdSe характеризуется длительными временами установления стационарного состояния, на основе методики, приведенной в 2.1, была разработана процедура измерений, позволяющая получить спектральные зависимости фотопроводимости для всех образцов за разумное время. Засветка образца проводилась в течение 15 с; временной интервал между двумя последовательными измерениями составлял 60 мин; шаг монохроматора составлял 10 нм. Экспериментальные значения корректировались с учетом интенсивности излучения источника на данной длине волны. Полученные значения фотопроводимости представлены на рис. 3.2. Для всех структур SnO₂ с внедренными нанокристаллами CdSe наблюдается появление локального максимума в спектральном диапазоне 500-700 нм. Положение данного максимума хорошо коррелирует с положением максимума в спектральных зависимостях поглощения соответствующих нанокристаллов CdSe в гексане (см. рис. 2.8). С увеличением размера нанокристаллов CdSe наблюдается смещение положения локального максимума в сторону больших длин волн и уменьшение величины относительного изменения фотопроводимости σ/σ_0 .

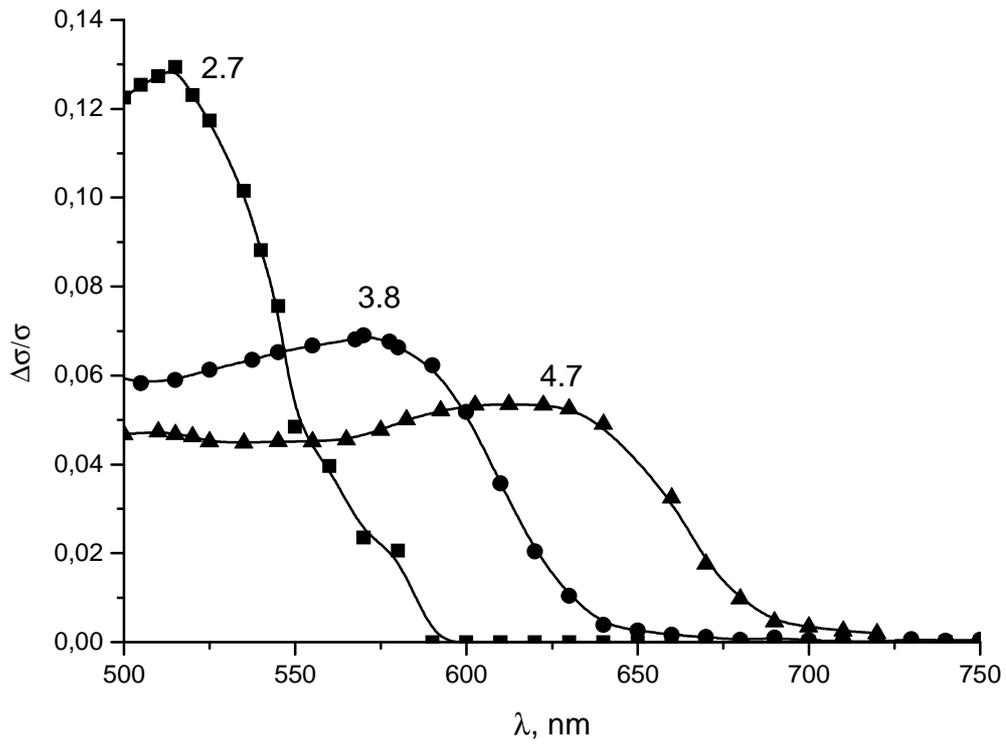


Рис. 3.2. Спектральные зависимости фотопроводимости для структур SnO₂ с квантовыми точками CdSe. Размер нанокристаллов указан у кривых.

3.3. Температурные зависимости проводимости для структур SnO₂ с квантовыми точками CdSe различного размера.

Измерения температурных зависимостей фотопроводимости проводились при непрерывной подсветке исследуемого образца светодиодом в условиях полного экранирования от внешних излучений. Для каждой структуры проведено два цикла измерений: охлаждение от комнатной температуры до температуры жидкого азота 77 К и отогрев от 77К до комнатной температуры.

Перед проведением каждого измерительного цикла образец предварительно выдерживался при фиксированной температуре (77К или 300К) время, необходимое для установления стационарного темнового состояния. Затем включался источник подсветки. Измерение температурной зависимости производилось только после того, как образец достигал нового стационарного состояния. Полученные температурные зависимости фотопроводимости для структур SnO₂ с квантовыми точками CdSe наименьшего (2.7 нм) и наибольшего (4.7 нм) размера представлены на рис. 3.3.

Как видно из графика, подсветка приводит к увеличению проводимости структур с нанокристаллами CdSe во всем температурном диапазоне. При температурах более 200К для всех кривых наблюдается активационный участок (см. вставку к рис. 3.3).

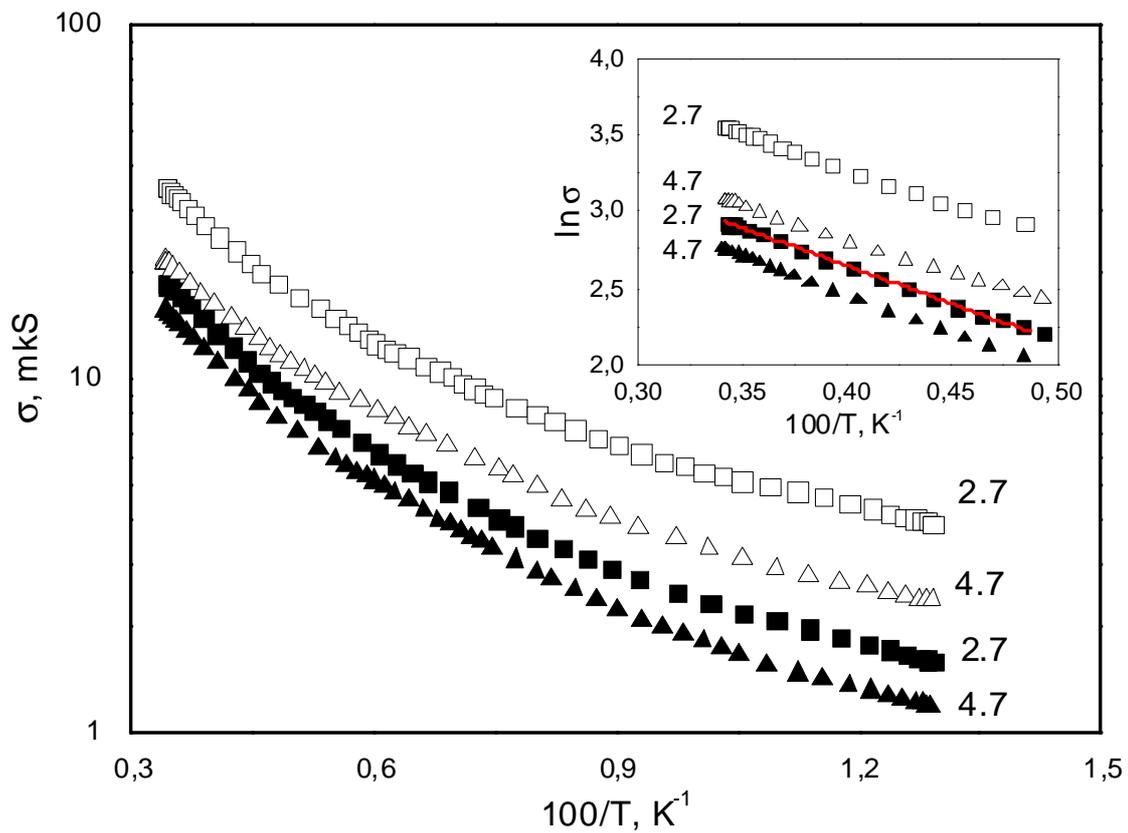


Рис. 3.3. Температурные зависимости проводимости для структур SnO_2 с квантовыми точками CdSe различного размера. в темновых условиях (сплошные символы) и в условиях подсветки (открытые символы). Размер нанокристаллов указан у кривых.

Обсуждение

Транспорт носителей в пористых пленках SnO₂ определяется модуляцией зонного рельефа неоднородной полупроводниковой матрицы и наличием рекомбинационного и дрейфового барьеров в энергетическом спектре [86]. Активационный тип проводимости, связанный с дрейфовым барьером, обусловлен возбуждением носителей на порог подвижности (рис. 3.3). Задержанный характер спада фотопроводимости определяется рекомбинационным барьером (рис. 3.1). Энергии активации проводимости E_A рассчитывались из соотношения:

$$\sigma(T) \propto \exp(-E_A / kT) \quad (12)$$

В темновых условиях для матрицы SnO₂ без квантовых точек и всех структур SnO₂-CdSe величины E_A имеют близкие значения ~ 45 мэВ, погрешности не превышают 0.3 мэВ. Можно утверждать, что в условиях отсутствия подсветки наличие нанокристаллов CdSe не оказывает существенного влияния на проводимость композитных структур.

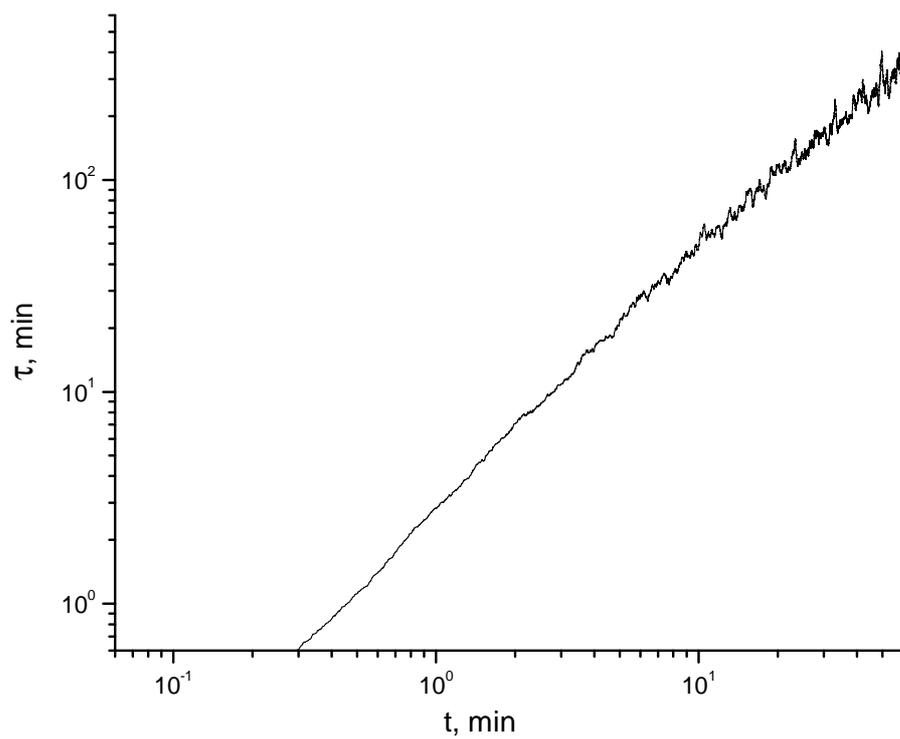
В условиях подсветки концентрация основных носителей в матрице возрастает, квазиуровень Ферми приближается к уровню протекания, и энергия активации на порог подвижности уменьшается, достигая ~ 40 мэВ в структурах с квантовыми точками размером 2.7 нм и ~ 43 мэВ в структурах с квантовыми точками размером 4.7 нм. Погрешности определения величины E_A не превышают 0.5 мэВ.

Подсветка структур SnO₂-CdSe обеспечивает инжекцию носителей из квантовой точки в объем матрицы. На скорость установления равновесия при включении подсветки оказывает влияние наличие органической оболочки у квантовых точек. Как следствие, накопление неравновесных носителей заряда в матрице происходит медленно (рис. 3.1). Процесс задержанной рекомбинации инжектированных в матрицу носителей имеет ряд особенностей по сравнению с рекомбинационными процессами на точечных дефектах решетки. Поскольку энергетический спектр квантовой точки имеет дискретную структуру, захват носителей может включать суперпозицию активационного и

туннельного процессов. Для туннелирования в квантовую точку необходимо, чтобы носитель приобрел энергию, соответствующую свободному от электронов уровню квантовой точки. Для характеристики спада проводимости используются мгновенные времена жизни неравновесных носителей заряда τ

$$\tau(t) = \frac{\sigma(t)}{|\partial\sigma/\partial t|}, \quad (11)$$

Для всех исследованных структур τ изменяются в соответствии с зависимостью $\tau(t) \propto t^\alpha$, где α близко к 1 (рис. 3.4), характерной для рекомбинации на центрах захвата в неоднородных полупроводниках [87].



Зависимость мгновенного времени жизни релаксации задержанной фотопроводимости в структурах $\text{SnO}_2\text{-CdSe}$ от времени.

Сопоставление спектральных зависимостей фотопроводимости для структур SnO₂-CdSe и спектральных зависимостей поглощения нанокристаллов CdSe демонстрирует наличие смещение особенностей спектров, отвечающих квантовым точкам, при внедрении нанокристаллов в матрицу. Длина волны, соответствующая максимуму поглощения квантовых точек в гексане, несколько смещена относительно длины волны, соответствующей максимуму фотопроводимости структур SnO₂-CdSe. В структурах с квантовыми точками минимального размера 2.7 нм этот сдвиг наиболее заметен и достигает 17 нм. С увеличением размера нанокристаллов CdSe величина сдвига уменьшается и затем меняет знак (рис. 3.5). Как было предложено в [88] данный сдвиг может быть обусловлен двумя факторами: влиянием среды, в которой находится нанокристалл, на исходный энергетический спектр квантовых точек (эффект наблюдался в [73, 88, 89]) и уменьшением эффективного размера точек вследствие окисления их поверхности (эффект наблюдался в [90, 91]). Первый фактор приводит к смещению положений максимумов в сторону больших длин волн и слабо зависит от размера нанокристаллов, в то время как второй фактор приводит к смещению положений максимумов в противоположную сторону и оказывает тем большее влияние, чем меньше исходный размер нанокристаллов [1].

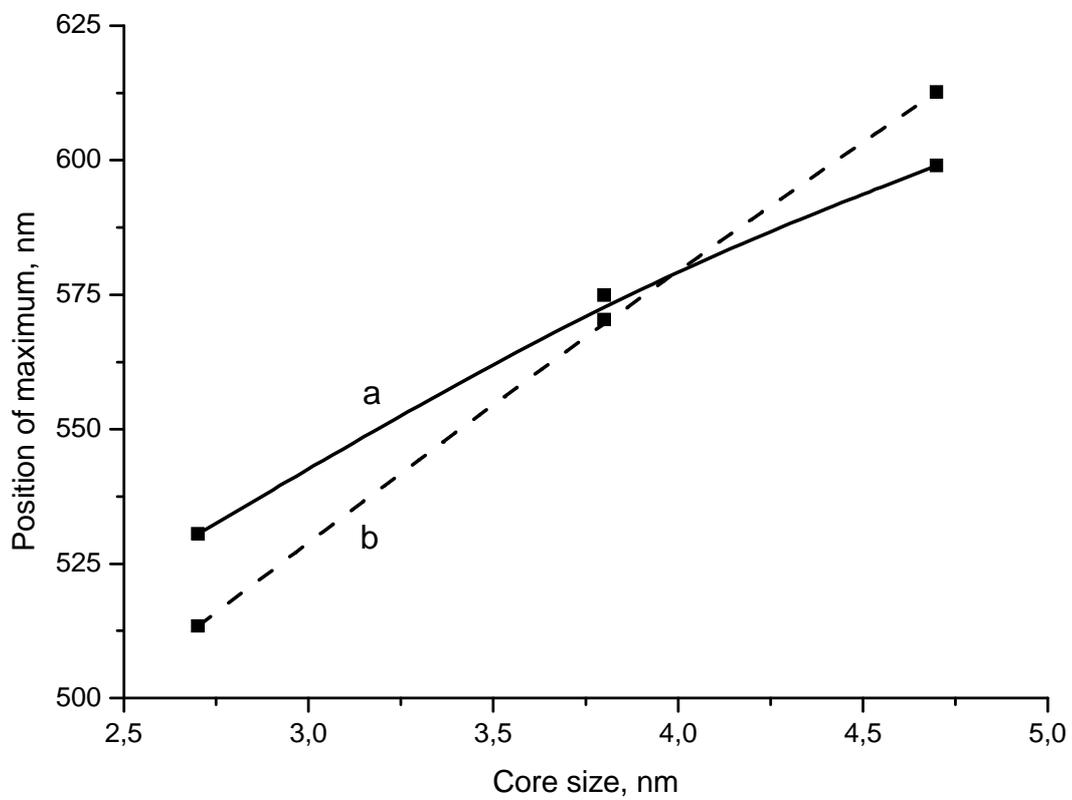


Рис. 3.5. Положение локальных максимумов в спектрах поглощения для квантовых точек CdSe в гексане (a) и спектрах фотопроводимости для структур SnO₂-CdSe (b).

Зависимость амплитуды фотопроводимости от размера квантовых точек может быть обусловлена как различием в эффективности перехода заряда между квантовой точкой CdSe и матрицей SnO₂, так и различной концентрацией нанокристаллов в матрице. Разделить вклады этих факторов пока не представляется возможным. Максимальная фотопроводимость достигается при внедрении в матрицу квантовых точек минимального размера, что отчетливо видно из температурных зависимостей относительного изменения фотопроводимости $\Delta\sigma(T)/\sigma_{300}$ (σ_{300} - фотопроводимость при T = 300K), представленных на рис. 3.6.

Представленные в данной главе результаты были опубликованы в [1, 85, 92, 93]

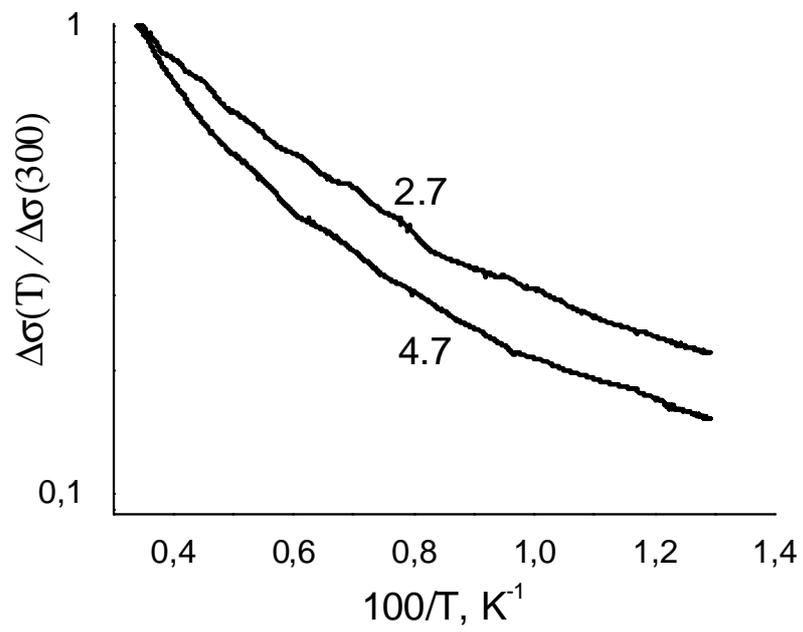


Рис.3.6. Температурная зависимость относительного изменения фотопроводимости $\Delta\sigma(T)/\sigma_{300}$ структур SnO₂-CdSe. Размер нанокристаллов указан у кривых.

Глава 4. Электрофизические и оптические свойства структур SnO₂ с квантовыми точками CdSe/CdS с различной толщиной оболочки CdS

4.1. Спектральные зависимости поглощения и фотолюминесценции для квантовых точек CdSe/CdS в гексане

Для удобства сравнения спектральных зависимостей оптического поглощения различных нанокристаллов все экспериментальные зависимости нормировались к 1 в первом локальном максимуме (рис. 4.1.).

Для сравнения интенсивности фотолюминесценции, полученные спектральные зависимости корректировались с учетом различной концентрации нанокристаллов в растворе (рис. 4.2.).

С увеличением толщины оболочки нанокристаллов в спектральных зависимостях поглощения и фотолюминесценции наблюдается смещение положения локальных максимумов в сторону больших длин волн.

В спектральных зависимостях фотолюминесценции с увеличением толщины оболочки наблюдается смещение положения максимумов в сторону больших длин волн и немонотонное изменение амплитуды фотоотклика. Минимум наблюдается для нанокристаллов без оболочки. Появление оболочки толщиной в 1 монослой CdS приводит к существенному увеличению фотоотклика. Дальнейшее последовательное увеличение толщины оболочки до 3 и 4 монослоев приводит к монотонному уменьшению фототклика.

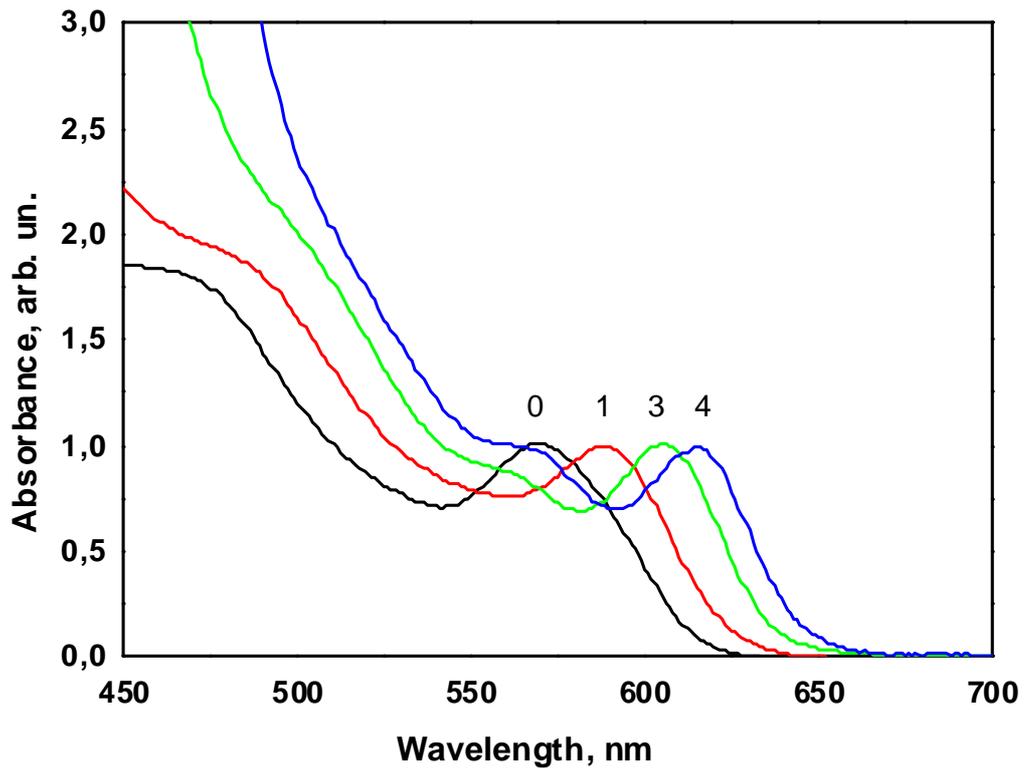


Рис. 4.1. Спектральные зависимости поглощения для квантовых точек CdSe/CdS в гексане.

Толщина оболочки в монослоях CdS указана у кривых.

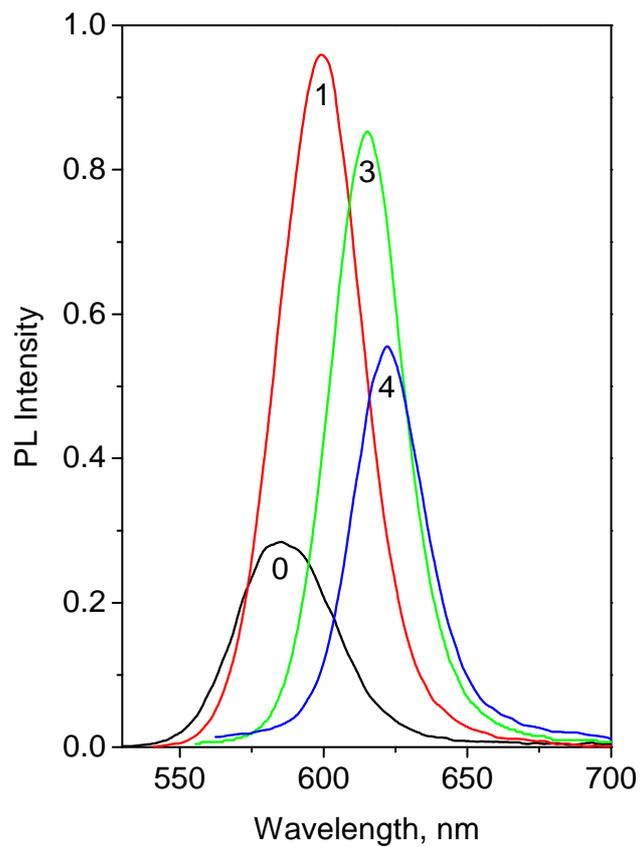


Рис. 4.2. Спектральные зависимости фотолюминесценции для квантовых точек CdSe/CdS в гексане. Толщина оболочки в монослоях CdS указана у кривых.

4.2. Кинетика нарастания и спада фотопроводимости для структур SnO₂ с квантовыми точками CdSe/CdS

При измерении кинетики фотопроводимости последовательность действий полностью соответствовала изложенной в Главе 3 для структур SnO₂ с квантовыми точками CdSe различного размера. Экспериментальные данные для структур SnO₂-CdSe/CdS с толщиной оболочки 0, 1, 3 и 4 монослоя CdS представлены на рис. 4.3.

С увеличением толщины оболочки CdS величина относительного сигнала фотопроводимости σ_1/σ_0 (σ_0 и σ_1 - проводимость в темновых условиях и в условиях подсветки, соответственно) претерпевает немонотонное изменение. Минимум наблюдается для структур SnO₂ с нанокристаллами CdSe без оболочки. Появление оболочки толщиной в 1 монослой CdSe и последующее увеличение ее толщины до 3 монослоев CdSe приводит к монотонному увеличению амплитуды фотоотклика. Дальнейшее увеличение толщины оболочки CdSe приводит к уменьшению фототклика.

При засветке структур в течение 60 минут рост относительного сигнала фотопроводимости замедляется, но насыщение не достигается. Релаксация проводимости к равновесному значению после выключения подсветки имеет задержанный характер.

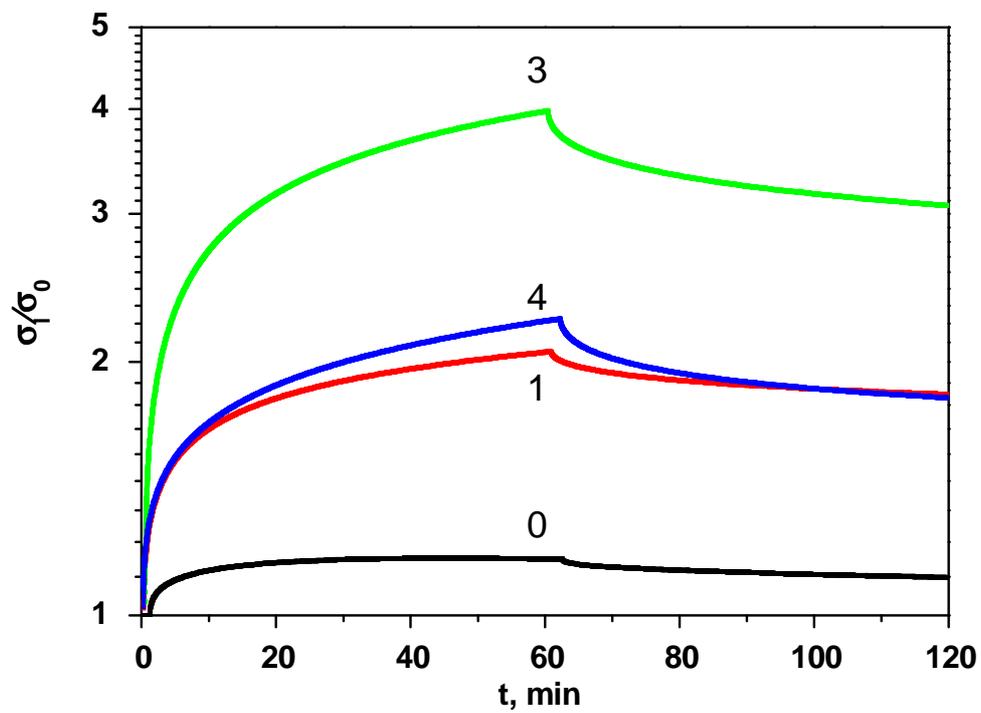


Рис. 4.3. Кинетика нарастания и спада фотопроводимости σ_1/σ_0 для структур SnO_2 с квантовыми точками CdSe/CdS . Толщина оболочки нанокристаллов CdSe/CdS в монослоях CdS указана у кривых.

4.3. Спектральные зависимости фотопроводимости для структур SnO₂ с квантовыми точками CdSe/CdS

Как следует из рис. 4.3, фотопроводимость структур SnO₂ с квантовыми точками CdSe/CdS характеризуется длительными временами установления равновесия. Вследствие этого при измерении спектральной зависимости фотопроводимости последовательность действий полностью соответствовала изложенной в Главе 3 для структур SnO₂ с квантовыми точками CdSe различного размера. Полученные значения фотопроводимости для структур SnO₂-CdSe/CdS с толщиной оболочки 0, 1, 3 и 4 монослоя CdS представлены на рис. 4.4.

По сравнению с чистыми матрицами диоксида олова для всех структур SnO₂ с внедренными нанокристаллами CdSe/CdS наблюдается появление локального максимума в спектральном диапазоне 500-700 нм. Положение данного максимума в целом соответствует положению максимума для спектральных зависимостей поглощения соответствующих нанокристаллов CdSe/CdS в гексане (см. рис. 4.1.).

С увеличением толщины оболочки CdS наблюдается смещение положения максимума в сторону больших длин волн и немонотонное изменение величины относительного сигнала фотопроводимости σ_1/σ_0 (σ_0 и σ_1 проводимость в темновых условиях и в условиях подстветки соответственно). Минимум наблюдается для структур SnO₂ с нанокристаллами CdSe без оболочки. Появление оболочки толщиной в 1 монослой CdSe и последующее увеличение ее толщины до 3 монослоев CdSe приводит к монотонному увеличению амплитуды фотоотклика. Дальнейшее увеличение толщины оболочки CdSe приводит к уменьшению фототклика.

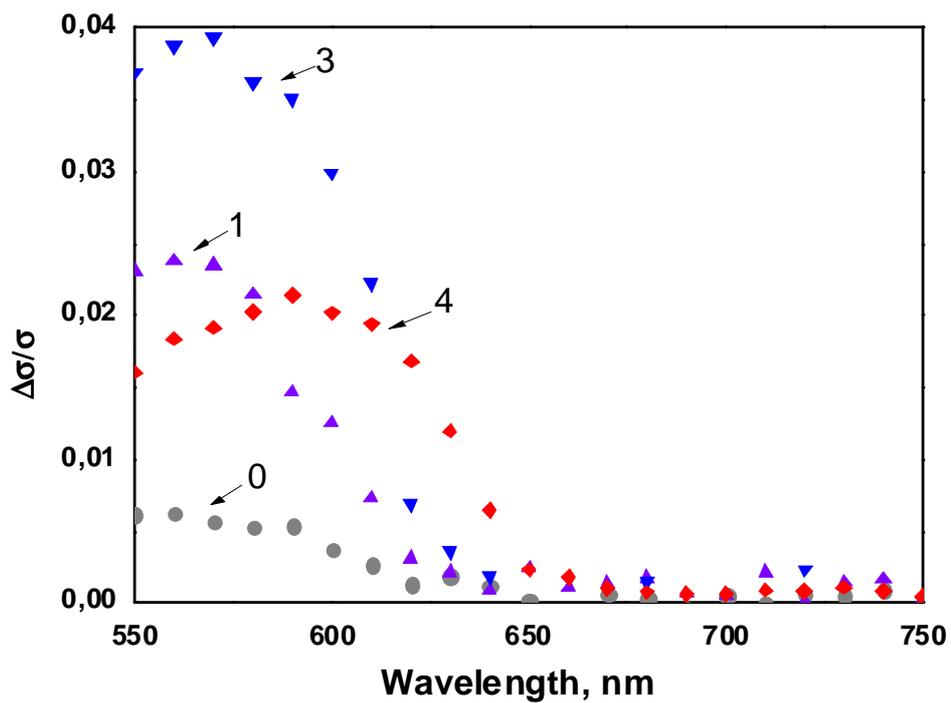


Рис. 4.4. Спектральные зависимости фотопроводимости для структур SnO₂ с квантовыми точками CdSe/CdS. Толщина оболочки нанокристаллов CdSe/CdS в монослоях CdS указана у кривых.

4.4. Температурные зависимости проводимости для структур SnO₂ с квантовыми точками CdSe/CdS.

При измерении температурной зависимости фотопроводимости последовательность действий полностью соответствовала изложенной в Главе 3 для структур SnO₂ с квантовыми точками CdSe различного размера. Экспериментальные данные для структур SnO₂-CdSe/CdS с толщиной оболочки 0 и 3 монослоя CdS представлены на рис. 4.5.

Как видно из графика, подсветка приводит к увеличению проводимости структур во всем температурном диапазоне. При температурах более 200К для всех кривых наблюдается активационный участок.

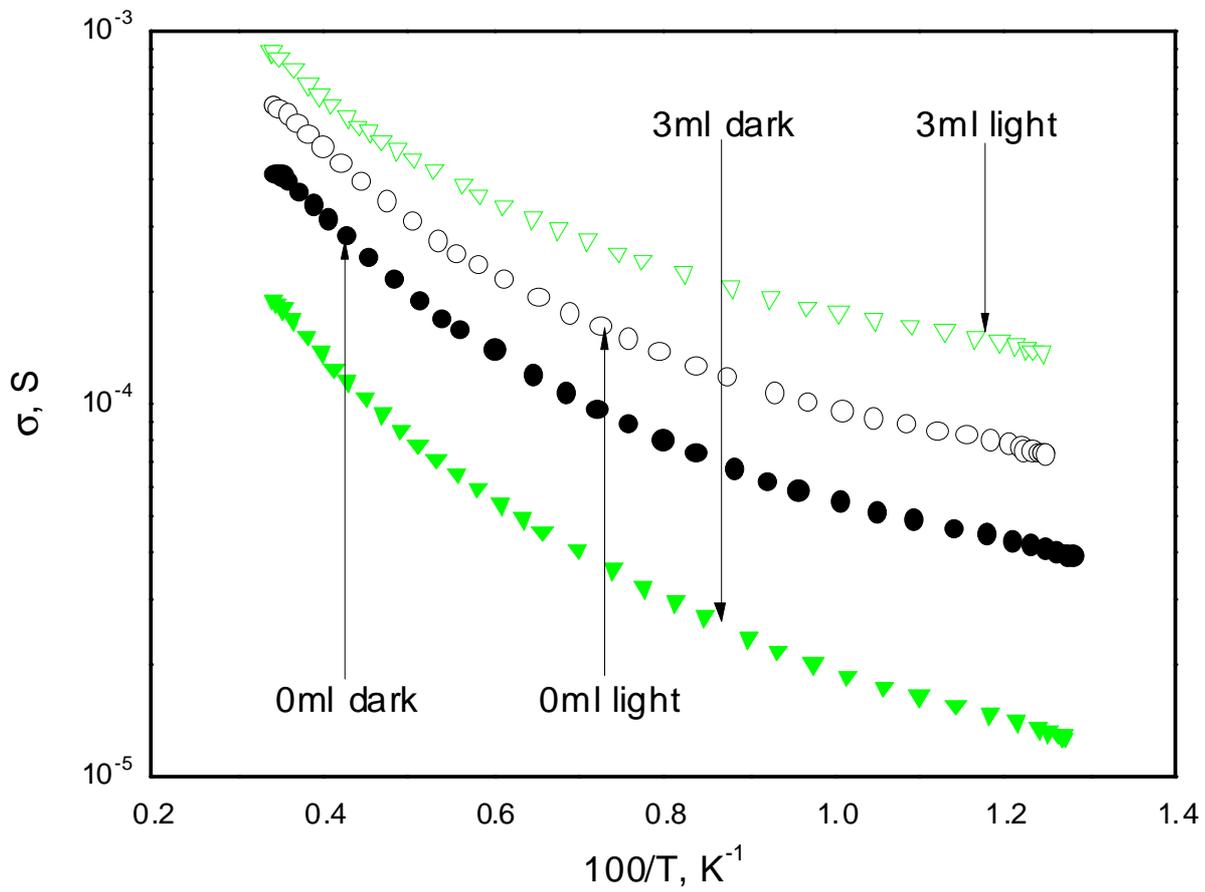


Рис. 4.5. Температурные зависимости проводимости для структур SnO_2 с квантовыми точками CdSe/CdS различного размера. в темновых условиях (сплошные символы) и в условиях подсветки (открытые символы). Толщина оболочки нанокристаллы CdSe/CdS в монослоях CdS указана у кривых.

Обсуждение

Нарращивание оболочки CdS вокруг квантовой точки CdSe приводит к существенному сдвигу положения максимума в спектральных зависимостях поглощения (рис 4.1.) от 570 нм (для нанокристаллов CdSe) до 615 нм (для гетероэпитаксиальных нанокристаллов CdSe/CdS с толщиной оболочки 4 монослоя). Аналогичный сдвиг от 585 to 622 нм наблюдается для спектральных зависимостей фотолюминисценции (рис. 4.2.). Появление данного сдвига и его величина могут быть объяснены взаимной деформацией ядра и оболочки нанокристалла (см. 1.2.2. Деформация). Вследствие уменьшения энергетических барьеров на гетерогранице CdSe-CdS при увеличении толщины оболочки происходит делокализация экситона по всему объему гетерокристалла [48-51]. Увеличение области локализации для носителей заряда приводит к уменьшению величины $E_g(QD)$ и смещению положения максимума в сторону больших длин волн.

Увеличение толщины оболочки CdS также приводит к немонотонному изменению амплитуды фотоотклика в спектральных зависимостях фотолюминисценции (рис. 4.2.). На основе спектральных зависимостей фотопроводимости для нанокристаллов CdSe/CdS были получены значения квантового выхода относительно щелочного раствора флуоресцеина (Invitrogen) со значением абсолютного квантового выхода 95% на длине волны возбуждения 460 нм. Для определения спектра эмиссии учитывался диапазон 470-700 нм. Расчет квантового выхода производился по формуле:

$$\frac{\Phi}{\Phi_R} = \frac{I}{I_R} \cdot \frac{A_R}{A} \cdot \frac{n}{n_R} \quad (13), \text{ где}$$

Φ_R – квантовый выход флуорофора сравнения, Φ – квантовый выход нанокристаллов, I – интегральная интенсивность люминесценции, равная площади под кривой эмиссии, I_R – интегральная интенсивность люминесценции флуорофора сравнения, A – оптическая плотность раствора флуорофора сравнения на длине волны возбуждения, A_R – оптическая плотность зольей нанокристаллов на длине волны возбуждения, n –

показатель преломления гексана, n_R – показатель преломления воды. Полученные данные представлены в таблице 4.1.

Величина квантового выхода меняется от 15% для нанокристаллов CdSe до 46% для гетероэпитаксиальных нанокристаллов CdSe/CdS с толщиной оболочки 1 монослой. Изначальное увеличение величины квантового выхода связано с эффективной пассивацией поверхностных состояний ядра CdSe и уменьшением вероятности безызлучательной рекомбинации. Последующее уменьшение амплитуды связано с дефектообразованием. Дефектообразование является механизмом релаксации механических напряжений, возникающих вследствие несоответствия параметров решетки ядра и оболочки. Аппроксимация представленных значений предполагает, что наибольший квантовый выход будет наблюдаться в интервале от 1 до 3 монослоев CdS.

В Главе 3 было показано, что в темновых условиях введение нанокристаллов CdSe в пористую матрицу SnO₂ не оказывает сколь либо значительного влияния на проводимость композитных структур. При подсветке нанокристаллы CdSe выступают в качестве центров инжекции с комплексной структурой. Зарядовый обмен между матрицей и нанокристаллами осуществляется за счет туннелирования носителей заряда.

В гетероэпитаксиальных нанокристаллах CdSe/CdS несмотря на частичную делокализацию электронов по всему объему, областью с наибольшей вероятностью локализации остается ядро CdSe. Это приводит к ослаблению механизм туннелирования, что сказывается на более длительных временах выхода структур SnO₂-CdSe/CdS на насыщение (рис. 4.3). Мгновенные времена жизни неравновесных носителей заряда τ , полученные из выражения (11), почти не зависят от толщины оболочки и изменяются в соответствии с зависимостью $\tau(t) \propto t^\alpha$, где α близко к 1 (рис.31).

Толщина оболочки CdS, монослой	0	1	3	4
Квантовый выход	15%	46%	45%	29%

Таб. 4.1. Квантовый выход люминесценции на длине волны возбуждения 460 нм.

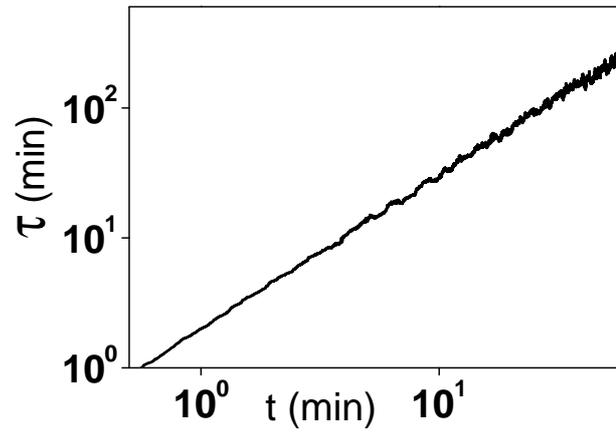


Рис. 4.7. Зависимость мгновенного времени жизни релаксации задержанной фотопроводимости в структурах SnO₂-CdSe/CdS от времени.

Полученные спектральные зависимости фотопроводимости для структур SnO₂-CdSe/CdS характеризуются немонотонной зависимостью амплитуды сигнала от количества монослоев CdS. Максимум амплитуды сигнала наблюдается для структур с нанокристаллами, толщина оболочек которых составляет 3 монослоя. Зависимость амплитуды фотопроводимости от толщины оболочки CdS может быть обусловлена размером нанокристаллов, различием в эффективности перехода фотовозбужденного заряда между квантовой точкой CdSe/CdS и матрицей SnO₂, различной концентрацией нанокристаллов в матрице. Немаловажным также является окисление поверхности оболочки, что приводит к уменьшению ее эффективной толщины [90, 91].

Изменения энергии активации проводимости E_A при подсветке, характеризующее изменение концентрации свободных носителей заряда, было получено из температурных зависимостей проводимости в соответствии с соотношением (12). Данные представлены в таблице 4.2. Погрешности определения ΔE_A составляют не более 0.4 мЭв.

Как нетрудно заметить, максимальная фотопроводимость достигается при внедрении в матрицу квантовых точек CdSe/CdS с толщиной оболочки 3 монослоя.

Представленные в данной главе результаты были опубликованы в [94]

Толщина оболочки CdS, монослой	0	1	3	4
Изменения энергии активации ΔE_A для структур SnO ₂ -CdSe/CdS, мЭв	2.0	6.3	12.0	8.1

Таб. 4.2. Изменения энергии активации проводимости E_A при подсветке для структур SnO₂-CdSe/CdS

Основные результаты и выводы

1. Установлено, что нанокристаллы CdSe, CdSe/CdS могут быть эффективно внедрены в матрицу SnO₂. Внедренные нанокристаллы сохраняют особенности энергетической структуры, обусловленные размерным квантованием. Существует зарядовый обмен между внедренными нанокристаллами и матрицей.
2. Обнаружено, что в спектральных зависимостях фотопроводимости для структур SnO₂-QD и спектральных зависимостей оптического поглощения нанокристаллов присутствует смещение особенностей спектров, отвечающих квантовым точкам. Указаны основные факторы, влияющие на величину сдвига и его знак: влияние матрицы на исходный энергетический спектр нанокристаллов и уменьшение их эффективного размера вследствие окисления поверхности.
3. Показано, что рекомбинация в структурах SnO₂-QD в основном осуществляется на рекомбинационных центрах, в качестве которых выступают внедренные нанокристаллы. Рекомбинация имеет задержанный характер для всех исследованных структур. Мгновенные времена жизни задержанной фотопроводимости почти не зависят от размера нанокристаллов CdSe, существенно возрастают при создании оболочки CdS и увеличении ее толщины.
4. Установлено, что при варьировании размера нанокристаллов CdSe максимальная фотопроводимость в структурах SnO₂-QD достигается при внедрении в матрицу квантовых точек минимального размера.
5. Показано, что наличие оболочки CdS вокруг ядра исходной квантовой точки CdSe приводит к смещению положений максимумов в спектральных зависимостях поглощения и фотолюминесценции вследствие изменения размеров объекта.
6. Обнаружено, что величина квантового выхода люминесценции нанокристаллов CdSe/CdS и амплитуда фотоотклика фотопроводимости для структур SnO₂-QD с данными нанокристаллами характеризуются немонотонной зависимостью от

толщины оболочки CdS. С учетом окисления оболочки нанокристаллов наблюдается ярко выраженная корреляция между приведенными выше зависимостями.

7. Установлено, что максимальная фотопроводимость в структурах SnO₂-QD при внедрении в матрицу гетероэпитаксиальных нанокристаллов CdSe/CdS достигается при толщине оболочки CdS в 2 монослоя. Указаны основные факторы, влияющие на амплитуду сигнала: уменьшение вклада безызлучательной рекомбинации в нанокристаллах и дефектообразование как механизм снятия механических напряжений.

Список Литературы

1. К. Дроздов, В. Кочнев, А. Добровольский, Р. Васильев, А. Бабынина, М. Румянцева, А. Гаськов, Л. Рябова, Д. Хохлов. Фотопроводимость композитных структур на основе пористого SnO₂, сенсibilизированного нанокристаллами CdSe. // Физика и техника полупроводников. - 2013. - том 47. - № 3. - с. 360-363.
2. Р. Васильев, Д. Дирин, А. Гаськов. Полупроводниковые наночастицы с пространственным разделением носителей заряда: синтез и оптические свойства. // Успехи Химии. - 2011. - 80. - 1190.
3. D. Talapin, Jong-Soo Lee, M. Kovalenko, and E. Shevchenko. Prospects of Colloidal Nanocrystals for Electronic and Optoelectronic Applications. // Chem. Rev. - 2010. - 110. – 389-458.
4. A. Sahu, MS. Kang, A. Kompch, C. Notthoff, AW. Wills, D. Deng, M. Winterer, CD. Frisbie, DJ. Norris. Electronic impurity doping in CdSe nanocrystals // Nano Lett. - 2012. - 12 (5). - pp 2587–2594.
5. S. Shinde, D. Dubal, G. Ghodakec and V. Fulari. Electronic impurities (Fe, Mn) doping in CdSe nanostructures for improvements in photoelectrochemical applications. // RSC Adv. - 2014. - 4. - 33184-33189.
6. N. Hamizi, M. Johan. Synthesis and size dependent optical studies in CdSe quantum dots via inverse micelle technique. // Materials Chemistry and Physics. - 2010. - 124. - Issue 1. - Pages 395–398
7. A. Kongkanand, K. Tvrdy, K. Takechi, M. Kuno, P. Kamat. Quantum Dot Solar Cells. Tuning Photoresponse through Size and Shape Control of CdSe. // J. Am. Chem. Soc. - 2008. - 130 (12). - 4007-4015.
8. P. Reiss, M. Protiere, and L. Li. Core/Shell semiconductor nanocrystals. // Small. - 2009. - 5(2). - 154-168.

9. Л. Ченг, Л. Плог. Молекулярно-лучевая эпитаксия и гетероструктуры // М. Мир. - 1989. - 584. - ISBN 5-03-000737-7.
10. C. Murray, D. Norris, M. Bawendi. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites // J. Am. Chem. Soc. – 1993. - 115 (19). - pp 8706–8715.
11. J. Zhao, J. Bardecker, A. Munro, M. Liu, Y. Niu, I-Kang Ding, J. Luo, B. Chen, Alex K.-Y. Jen, D. Ginge. Efficient CdSe/CdS Quantum Dot Light-Emitting Diodes Using a Thermally Polymerized Hole Transport Layer // Nano Lett. - 2006. -6(3). - 463-467.
12. W. Song, H. Yang. Fabrication of white light-emitting diodes based on solvothermally synthesized copper indium sulfide quantum dots as color converters // Appl. Phys. Lett. - 2012 - 100. - 183104.
13. A. Y. Liu, C. Zhang, J. Norman, A. Snyder, D. Lubyshev, J. Fastenau, A. Liu, A. Gossard and J. Bowers. High performance continuous wave 1.3 μm quantum dot lasers on silicon. // Appl. Phys. Lett. - 2014. - 104. - 041104.
14. H. Lee, M. Wang , P. Chen , D. Gamelin, S. Zakeeruddin, M. Grätzel and Md. Nazeeruddin. Efficient CdSe Quantum Dot-Sensitized Solar Cells Prepared by an Improved Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction Process // Nano Lett. - 2009 - 9 (12) - pp 4221–4227.
15. P.. Kamat. Quantum Dot Solar Cells. Semiconductor Nanocrystals as Light Harvesters. // J. Phys. Chem. C. - 2008. - 112 (48). - 18737-18753.
16. C. Wolf, K. Thonke, R. Sauer. Single-electron transistors based on self-assembled silicon-on-insulator quantum dots. // Appl. Phys. Lett. - 2010. - 96. - 142108.
17. T. Jamieson, R. Bakhshi, D. Petrova, R. Pockock, M. Imani, A. Seifalian. Biological applications of quantum dots. // Biomaterials. - 2007. - 28. – 4717-4732.
18. L. Brus. Electronic wave functions in semiconductor clusters: experiment and theory. // J. Phys. Chem. - 1986. - 90 (12). - pp 2555–2560.

19. S. Adachi. Properties of Semiconductor Alloys: Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors. // Willey. - Chichester. - 2009. - 422. - ISBN: 978-0-470-74369-0.
20. A. Ekimov and A. Onushchenko. Quantum size effect in three-dimensional microscopic semiconductor crystals. // JETP Lett. - 1981. - 34. - 345.
21. R. Rossetti, S. Nakahara, and L. E. Brus. Quantum size effects in the redox potentials, resonance Raman spectra, and electronic spectra of CdS crystallites in aqueous solution. // J. Chem. Phys. - 1983. - 79. - 1086.
22. W. Yu, L. Qu, W. Guo, X. Peng. Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals // Chem. Mater. - 2003. - 15. - 285419
23. J. Sun, E. Goldys. Linear Absorption and Molar Extinction Coefficients in Direct Semiconductor Quantum Dots // J. Phys. Chem. C. - 2008. - 112. - 926
24. L.-W. Wang, A. Zunger. Local-density-derived semiempirical pseudopotentials // Phys. Rev. B. - 1995. - 51. - 17398.
25. J. Jasieniak, L. Smith, J. van Embden, P. Mulvaney. Re-examination of the Size-Dependent Absorption Properties of CdSe Quantum Dots. // J. Phys. Chem. C. - 2009. - 113. - 19468–19474.
26. V. Klimov. Optical Nonlinearities and Ultrafast Carrier Dynamics in Semiconductor Nanocrystals // J. Phys. Chem. B. - 2000. - 104 (26). - pp 6112–6123
27. A. Smith and S. Nie. Semiconductor Nanocrystals: Structure, Properties, and Band Gap Engineering. // Acc Chem Res. - 2010. - 43(2). - 190–200.
28. V. Klimov. Spectral and dynamical properties of multilexcitons in semiconductor nanocrystals. // Annu. Rev. Phys. Chem. - 2007. - 58. - 635-673.
29. V. Klimov, A. Mikhailovsky, D. McBranch, C. Leatherdale, M. Bawendi. Quantization of multiparticle Auger rates in semiconductor quantum dots. // Science. - 2000. - 287. - 1011–1013.

30. R. Schaller, V. Agranovich, V. Klimov. High-efficiency carrier multiplication through direct photogeneration of multi-excitons via virtual single-exciton states // *Nat. Phys.* - 2005. - 1. - 189.
31. R. Schaller, M. Petruska, V. Klimov. Carrier multiplication in semiconductor nanocrystals detected by energy transfer to organic dye molecules // *Appl. Phys. Lett.* - 2005. - 87. - 253102.
32. J. Luo, A. Franceschetti, A. Zunger. Carrier multiplication in semiconductor nanocrystals: theoretical screening of candidate materials based on band-structure effects. // *Nano Lett.* – 2008. – 8. - 3174–3181.
33. B. Fisher, J. Caruge, D. Zehnder, M. Bawendi. Room-temperature ordered photon emission from multiexciton states in single CdSe core-shell nanocrystals. // *Phys. Rev. Lett.* 2005. - 94. – 087403.
34. S. Pokrant, KB. Whaley. Tight-binding studies of surface effects on electronic structure of CdSe nanocrystals: the role of organic ligands, surface reconstruction, and inorganic capping shells. // *Eur. Phys. J. D.* - 1999. - 6. – 255-267.
35. T. Kippeny, M. Bowers, A. Dukes, J. McBride, R. Orndorff, M. Garrett, and S. Rosenthal. Effects of surface passivation on the exciton dynamics of CdSe nanocrystals as observed by ultrafast fluorescence upconversion spectroscopy // *J. Chem. Phys.* - 2008. -128. – 084713.
36. B. Fritzing., K. Capek, K. Lambert, J. Martins. Z. Hens. Utilizing self-exchange to address the binding of carboxylic acid ligands to CdSe quantum dots. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – 132. - 10195-10201.
37. S.-Y. Chung, S. Lee, C. Liu, and D. Neuhauser. Structures and Electronic Spectra of CdSe#Cys Complexes: Density Functional Theory Study of a Simple Peptide-Coated Nanocluster // *J. Phys. Chem. B.* – 2009. - 113 (1). - 292-301.
38. H. Park, D. Kim. Intense Visible Luminescence in CdSe Quantum Dots by Efficiency Surface Passivation with H₂O Molecules // *Journal of Nanomaterials.* - 2012. - 1.

39. DF. Underwood, T. Kippeny, SJ. Rosenthal. Ultrafast carrier dynamics in CdSe nanocrystals determined by femtosecond fluorescence upconversion spectroscopy. // J. Phys. Chem. B. – 2001. - 105. - 436-443.
40. Р. Васильев, Д. Дирин. Квантовые точки: синтез, свойства, применение // М. МГУ ФНМ. – 2007.
41. M. Brumer, A. Kigel, L. Amirav, A. Sashchiuk, O. Solomesch, N. Tessler and E. Lifshitz. PbSe/PbS and PbSe/PbSexS1-x Core/Shell Nanocrystals // Adv. Funct. Mater. - 2005. – 15. - 1111–1116.
42. X. Peng, M. Schlamp, A. Kadavanich, A. Alivisatos. Epitaxial Growth of Highly Luminescent CdSe/CdS Core/Shell Nanocrystals with Photostability and Electronic Accessibility // J. Am. Chem. Soc. - 1997 - 119 - 7019-7029.
43. F. Ramanery, A. Mansur, H. Mansur. Synthesis and characterization of water-dispersed CdSe/CdS core-shell quantum dots prepared via layer-by-layer method capped with carboxylic-functionalized poly(vinyl alcohol) // Mat. Res. - 2014. - vol.17. - supl.1.
44. L. Xu, X. Huang, J. Zhu, H. Chen, K. Chen. Reduced photo-instability of luminescence spectrum of core-shell CdSe/CdS nanocrystals. // J of Mat. Science. – 2000. - vol. 35. - issue 6. - pp 1375-1378.
45. SH Wei, A Zunger. Calculated natural band offsets of all II–VI and III–V semiconductors: Chemical trends and the role of cation d orbitals // Applied Physics Letters. - 1998. - 72 (16). - 2011-2013.
46. D. Dorfs, S. Hickey. and A. Eychmüller. Type-I and Type-II Core–Shell Quantum Dots: Synthesis and Characterization. // Nanotechnologies for the Life Sciences. - 2011. - 479. - ISBN: 978-3-527-32166-7.
47. M. Smith, A. Mohs, S. Nie. Tuning the optical and electronic properties of colloidal nanocrystals by lattice strain. // Nat. Nanotechnol. - 2009. - 4. 56–63.

48. SH. Wei, A. Zunger. Predicted band-gap pressure coefficients of all diamond and zinc-blende semiconductors: Chemical trends. // *Phys. Rev. B.* - 1999. - 60. - 5404–5411.
49. S. Tolbert, A. Alivisatos. High-pressure structural transformations in semiconductor nanocrystals. // *Annu. Rev. Phys. Chem.* - 1995. - 46. - 595–625.
50. J. Persson, U. Hakanson, M. Johansson, L. Samuelson, M. Pistol M. Strain effects on individual quantum dots: Dependence of cap layer thickness. // *Phys. Rev. B.* - 2005. - 72. - 085302.
51. Y. Li, X. Gong & S. Wei. Ab initio all-electron calculation of absolute volume deformation potentials of IV–IV, III–V and II–VI semiconductors: the chemical trends. // *Phys. Rev. B.* - 2006. - 73. – 245206.
52. A. Smith, A. Mohs, and S. Nie, Tuning the Optical and Electronic Properties of Colloidal Nanocrystals by Lattice Strain, *Nature Nanotechnology.* - 2009. - 4(1). - 56-63.
53. C. Donega, R. Koole. Size Dependence of the Spontaneous Emission Rate and Absorption Cross Section of CdSe and CdTe Quantum Dots. *J. Phys. Chem.* - 2009. - 113. - 6511.
54. W. Yu, L. Qu, W. Guo, X. Peng. Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe and CdS Nanocrystals. // *Chem. Mater.* - 2004. - 16. - 560.
55. R. Marcus. On the theory of oxidation-reduction reactions involving electron transfer. // *J Chem Phys.* - 1956. - 24. 966–978.
56. T. Sakata, K. Hashimoto, M. Hiramoto. New aspects of electron-transfer on semiconductor surface-dye-sensitization system. // *J. Phys. Chem.* - 1990. - 94 (7). - pp 3040–3045.
57. K. Tvrdy, P. Frantsuzov and P.. Kamat. Photoinduced electron transfer from semiconductor quantum dots to metal oxide nanoparticles. // *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* - 2011. - 108. - 29–34.
58. J. Shefali, S. Shailesh, K. Kumara. Synthesis and properties of CdSe Quantum Dot sensitized ZnO nanocomposites. // *Physica E.* 20011. - 44. - 555–564.

59. I. Barceló, T. Lana-Villarreal, R. Gómez. Efficient sensitization of ZnO nanoporous films with CdSe QDs grown by Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction (SILAR). // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. - 2011. - 220. - 47–53.
60. K. Prabakar, S. Minkyu, S. Inyoung and K. Heeje. CdSe quantum dots co-sensitized TiO₂ photoelectrodes: particle size dependent properties. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2010. - 43. - 01. - 2002.
61. R. Zhou, Q. Zhang, E. Uchaker, J. Lan, M. Yin and G. Cao. Mesoporous TiO₂ beads for high efficiency CdS/CdSe quantum dot co-sensitized solar cells. // *J. Mater. Chem. A*. - 2014. - 2. - 2517-2525.
62. M. Hossain, J. Jennings, Z. Koh, Q. Wang. Carrier Generation and Collection in CdS/CdSe-Sensitized SnO₂ Solar Cells Exhibiting Unprecedented Photocurrent Densities. // *ACS Nano*. - 2011. - 5 (4). - pp 3172–3181.
63. Y. Lin, Y. Lin, Y. Meng, Y. Tu, X. Zhang. CdS/CdSe co-sensitized SnO₂ photoelectrodes for quantum dots sensitized solar cells // *Optics Communications*. - 2015. - Vol. 346. - 64–68.
64. P. Bueno, J. Varela, E. Longo. SnO₂, ZnO and related polycrystalline compound semiconductors: An overview and review on the voltage-dependent resistance (non-ohmic) feature. // *Journal of the European Ceramic Society*. - 2008. - 28. - 505–529.
65. G. Blazer, T. Ruhl, C. Diehl, M. Ulrich, D. Kohl. Nanostructured semiconductor gas sensors to overcome sensitivity limitations due to percolation effects. // *Physica A*. - 1999. - 266. - 218.
66. Р. Васильев, Л. Рябова, М. Румянцева, А. Гаськов. Неорганические структуры как материалы для газовых сенсоров. // *Успехи Химии*. - 2004. - 73(10). - 1019.
67. J. Zemel. Theoretical description of gas-film interaction on tin oxide (SnO_x). // *Thin Solid Films*. - 1988. - 163. - 189.
68. V. Demarne, A. Grisel, R. Sanjines, D. Rosenfeld, F. Levy. Electrical transport properties of thin polycrystalline SnO₂ film sensors. // *Sens. Actuators B*. - 1992. - 47. - 704.

69. T. Rantala, V. Lantto, T. Rantala. Computational approaches to the chemical sensitivity of semiconducting tin dioxide. // *Sens. Actuators B.* - 1998. - 47. - 59.
70. R. Vasiliev, M. Romyantseva, S. Dorofeev, Y. Potashnikova, L. Ryabovab, A. Gaskovb. Crystallite size effect on the conductivity of the ultradisperse ceramics of SnO₂ and In₂O₃. // *Mendeleev Communications.* - 2004. - Vol 14. - Issue 4. - Pages 167–169.
71. T. Lopez-Luke, A. Wolcott, L. Xu, Sjo Chen, Z. Wen, J. Li, E. de La Rosa-Cruz, and J. Zhang. Nitrogen Doped and CdSe Quantum Dot Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Films for Solar Energy Conversion Applications // *J. Phys. Chem. C.* - 2008. - 112. - 1282-1292.
72. L. Nikolenko, V. Razumov. Colloidal quantum dots in solar cells. // *Russ. Chem. Rev.* - 2012. - 82. - 429.
73. W. W. Yu, Y. A. Wang, and X. Peng. Formation and Stability of Size-, Shape-, and Structure-Controlled CdTe Nanocrystals: Ligand Effects on Monomers and Nanocrystals // *Chem. Mater.* - 2003.- 15. - 4300.
74. D. Chowdhury, S. Ghosh. Applications of Quantum Dots in generating Photoelectricity. // *American Journal of Electronics & Communication.* - 2014. -Vol. 1(1). - 22-26.
75. K. Židek, M. Abdellah, K. Zheng, T. Pullerits. Electron relaxation in the CdSe quantum dot - ZnO composite: prospects for photovoltaic applications. // *Scientific Reports.* - 2014. - 4. - 7244.
76. A. Greytak, P. Allen, W. Liu, J. Zhao, E. Young, Z. Popović, B. Walker, D. Nocera, M. Bawendi. Alternating layer addition approach to CdSe/CdS core/shell quantum dots with near-unity quantum yield and high on-time fractions. // *Chem. Sci.* - 2012. - 3. - 2028-2034.
77. B. Pal, Y. Ghosh, S. Brovelli, R. Laocharoensuk, V. Klimov, J. Hollingsworth, and H. Htoon. ‘Giant’ CdSe/CdS Core/Shell Nanocrystal Quantum Dots As Efficient Electroluminescent Materials: Strong Influence of Shell Thickness on Light-Emitting Diode Performance. *Nano Lett.* - 2012. - 12 (1) - pp 331–336.

78. O. Chen, J. Zhao, V. Chauhan, J. Cui, C. Wong, D. Harris, H. Wei, H. Han, D. Fukumura, R. Jain and M. Bawendi. Compact high-quality CdSe–CdS core–shell nanocrystals with narrow emission linewidths and suppressed blinking. // *Nature Materials*. - 2013. - 12. - 445–451.
79. A. Dobrovolsky, R. Vasiliev, K. Drozdov, O. Maslova, M. Rumyantseva, A. Gaskov, L. Ryabova, and D. Khokhlov. Optical and photoelectric properties of nanocrystalline SnO₂ - CdSe quantum dot structures. // *Phys. Status Solidi C*. - 2010. - 7. - No. 3–4. - 972–975.
80. W. Yu and X. Peng. Formation of High-Quality CdS and Other II–VI Semiconductor Nanocrystals in Noncoordinating Solvents: Tunable Reactivity of Monomers. // *Angew. Chem. Int. Ed.* - 2002. - 41. - 2368–2371.
81. R. Vasiliev, S. Dorofeev, D. Dirin, D. Belov, and T. Kuznetsova // Synthesis and optical properties of PbSe and CdSe colloidal quantum dots capped with oleic acid // *Mendeleev Commun.* 2004. - 14(4). - 169.
82. Г. Шандрюк, А. Ребров, Р. Васильев, С. Дорофеев, А. Мерекалов, А. Гаськов, Р. Тальрозе. Стабилизация наночастиц селенида кадмия в жидкокристаллическом полимере. // *Высокомолекулярные соединения*. - 2005. - том 47. - № 10. - с. 1879-1881.
83. W. Yu, L. Qu, W. Guo, X. Peng. Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe and CdS Nanocrystals. // *Chem. Mater.* - 2004. - 16. - 60.
84. J. Jasieniak, L. Smith, J. van Embden, P. Mulvaney, M. Califano // Re-examination of the Size-Dependent Absorption Properties of CdSe Quantum Dots // *J. Phys. Chem. C*. - 2009. - 113. - 19468–19474.
85. K. Drozdov, V. Kochnev, A. Dobrovolsky, A. Popelo, M. Rumyantseva, A. Gaskov, L. Ryabova, D. Khokhlov and R. Vasiliev. Photoconductivity of structures based on the SnO₂ porous matrix coupled with core-shell CdSe/CdS quantum dots // *Appl. Phys. Lett.* – 2013. - 103. – 133115.

86. R. Vasiliev, S. Dorofeev, M. Rumyantseva, L. Ryabova, and A. Gaskov. Impedance spectroscopy of ultrafine-grain SnO₂ ceramics with a variable grain size // *Semiconductors*. - 2006. - 40(1). - 104-107.
87. М. Шейнкман, А. Шик. Долговременные релаксации и остаточная проводимость в полупроводниках // *ФТП*. - 1976. - т. 10. - с. 209.
88. M. Green. The nature of quantum dot capping ligands. // *J. Mater. Chem.* - 2010. - 20. - 5797-5809.
89. P. Brown, D. Kim, R. Lunt, N. Zhao, M. Bawendi, J. Grossman, and V. Bulović. Energy Level Modification in Lead Sulfide Quantum Dot Thin Films through Ligand Exchange. // *ACS Nano*. - 2014. - 8 (6). - pp 5863–5872.
90. S. Kim, K. Kyhm and H. Yang. Optical Properties and Surface Conditions of CdSe Quantum Dots. // *J. of Phys. Soc.* – 2006. - Vol. 49. - pp. 688-691.
91. L. Liu , Q. Peng and Y. Li. An Effective Oxidation Route to Blue Emission CdSe Quantum Dots. // *Inorg. Chem.* - 2008. - 47 (8). - pp 3182–3187.
92. K. Drozdov, V. Kochnev, A. Dobrovolsky, R. Vasiliev, A. Babynina, M. Rumyantseva, A. Gaskov, L. Ryabova, D. Khokhlov. Photoconductivity of composite structures based on porous SnO₂ sensitized with CdSe nanocrystals // *Semiconductors*. - 2013. - vol. 47. – 3. - p. 383-386.
93. R. Vasiliev, A. Babynina, O. Maslova, M. Rumyantseva, L. Ryabova, A. Dobrovolsky, K. Drozdov, D. Khokhlov, A. Abakumov, A. Gaskov. Photoconductivity of nanocrystalline SnO₂ sensitized with colloidal CdSe quantum dots // *J. of Mat. Chem. C*. - 2013. – 1. - p. 1005-1010.
94. K. Drozdov, V. Kochnev, A. Dobrovolsky, A. Popelo, M. Rumyantseva, A. Gaskov, L. Ryabova, D. Khokhlov and R. Vasiliev. Photoconductivity of structures based on the SnO₂ porous matrix coupled with core-shell CdSe/CdS quantum dots // *Appl. Phys. Lett.* - 20013. – 103. – 133115.