

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА РЕКОМБИНАЦИОННУЮ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК СУЛЬФИДА СЕРЕБРА

Д.С. Дайбаге¹

daibagya@mail.ru

С.А. Амброзевич¹

s.ambrozevich@bmstu.ru

А.С. Перепелица²

И.А. Захарчук¹

zakharchukia@yandex.ru

М.С. Смирнов²

smirnov_m_s@mail.ru

О.В. Овчинников²

ovchinnikov_o_v@rambler.ru

С.В. Асланов²

windmaster7@yandex.ru

А.В. Осадченко²

anna.vl.osadchenko@gmail.com

А.С. Селюков¹

selyukov@bmstu.ru

¹ МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Российская Федерация

² ВГУ, Воронеж, Российская Федерация

Аннотация

Исследовано влияние внешнего электрического поля на оптические свойства сферических квантовых точек Ag_2S . Коллоидные наночастицы Ag_2S , пассивированные 2-меркаптопропионовой кислотой, получены методом фотоиндуцированного синтеза в этиленгликоле. Форма и характерный размер наночастиц определены с помощью электронной просвечивающей микроскопии. Для исследования влияния внешнего электрического поля изготовлена серия образцов на основе оптически пассивной полимерной пленки, в объем которой внедрены наночастицы. Пленки помещали между двумя стеклами с нанесенными прозрачными электродами на основе оксида индия-олова (ITO). Значение напряженности внешнего электрического поля, создаваемого в таких структурах, достигало 500 кВ/см. Регистрацию сигнала фотolumинесценции проводили с использованием волоконного ПЗС-спектрометра со спектральным разрешением 1,16 нм. Спектрально разрешенную кинетику фотolumинесценции наночастиц измеряли методом время-коррелированного счета одиночных фотонов. Обнаружено, что на-

Ключевые слова

Рекомбинационная люминесценция, сульфид серебра, квантовые точки, электрическое поле, фотодеградация

личие поля приводит к увеличению интенсивности и скорости релаксации фотолюминесценции, обусловленной поверхностными состояниями. Этот факт связан с ускорением транспорта свободных дырок к центрам рекомбинации во внешнем электрическом поле. Показано, что при длительном воздействии лазерного излучения длиной волны 405 нм и средней мощностью 5 мВт может происходить деградация фотолюминесцентных свойств нанокристалла, которая возникает вследствие образования новых центров безызлучательной рекомбинации и фотоионизации квантовых точек

Поступила 12.10.2022

Принята 17.02.2023

© Автор(ы), 2023

Введение. В настоящее время научный и практический интерес представляют полупроводниковые квантовые точки (КТ) и другие наноструктуры [1–3]. Квантовые точки используют в различных областях науки и техники [4], например, биомаркеры на основе КТ применяют для окрашивания опухолей или доставки фармацевтических препаратов к поврежденным или пораженным органам [5]. Наряду с органическими и металлоорганическими люминофорами [6–8] КТ все чаще стали использовать в светодиодах [9–11]. Органические светоизлучающие диоды на основе полупроводниковых КТ (QD-LED) излучают в более узких спектральных областях, что позволяет получить чистые цвета, они также обладают большей стабильностью по сравнению со светодиодами с активными слоями из органических материалов. Кроме того, КТ имеют нелинейно-оптический отклик [12–15]. В частности, для них характерны оптическое ограничение мощности падающего излучения, обратное насыщение поглощения, в том числе для КТ Ag_2S [16], и нелинейная рефракция [17]. Один из факторов, позволяющий воздействовать на оптические свойства КТ, — электрическое поле. Оно может приводить к тушению люминесценции полупроводниковых наночастиц [18–21]. Кроме того, при оптическом возбуждении во внешних электрических полях может наблюдаться красный сдвиг и уширение полос межзонной люминесценции полупроводниковых нанокристаллов [20, 21]. Кроме полос межзонной люминесценции, существуют полосы, обусловленные поверхностными состояниями нанокристаллов и напрямую зависящие от типа пассивирующего агента. Влияние электрического поля на их характеристики наиболее полно исследовано только для нанокристаллов CdSe [22]. Авторам не известны работы, в которых были бы приведены результаты исследования влияния поля на фотолюми-

несценцию (ФЛ) КТ Ag_2S , пассивированных 2-меркаптопропионовой кислотой. Кроме того, вероятно реализация динамического управления нелинейными эффектами в ансамблях полупроводниковых наночастиц Ag_2S с помощью электрического поля. Это может быть перспективно для создания оптических переключателей [23].

Цель работы — исследовать спектральные и кинетические характеристики КТ Ag_2S , пассивированных 2-меркаптопропионовой кислотой ($\text{Ag}_2\text{S}/2\text{-МРА}$) во внешнем электрическом поле, и проанализировать его влияние на рекомбинационную люминесценцию КТ.

Методика эксперимента. Коллоидные КТ Ag_2S , пассивированные 2-меркаптопропионовой кислотой (2-МРА), получены с помощью методики фотоиндуцированного синтеза в этиленгликоле [24]. В качестве органического лиганда и источника серы выступали молекулы 2-МРА, молярное соотношение $[\text{AgNO}_3]:[2\text{-МРА}] = 1:2$. В 30 мл этиленгликоля растворяли 2,4 ммоль AgNO_3 при постоянном перемешивании магнитной мешалкой со скоростью 200 мин^{-1} в термостатируемой стеклянной колбе при температуре $25 \text{ }^\circ\text{C}$. В колбу с раствором AgNO_3 добавляли 4,8 ммоль 2-МРА, растворенной в этиленгликоле. Затем коллоидный раствор КТ помещали в темное помещение на сутки. По истечении 24 ч раствор коллоидных КТ $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{-МРА}$ облучали лазерным излучением длиной волны 405 нм и оптической мощностью 100 мВт при постоянном перемешивании в течение 20 ч. Полученный раствор выдерживали три дня в темноте. Для получения КТ $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{-МРА}$, инкапсулированных в органическую матрицу, синтезированный раствор коллоидных КТ $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{-МРА}$ в этиленгликоле объемом 10 мл наливали в емкость из полупроницаемой мембраны, изготовленной из регенерированной целлюлозы с размером пор примерно 3 нм, которую помещали в стакан с дистиллированной водой объемом 100 мл и выдерживали в течение трех дней. В результате происходило пропитывание мембраны коллоидным раствором КТ и диффузия водорастворимых ионов и мелких КТ через органическую матрицу в дистиллированную воду, при этом часть КТ задерживались в порах мембраны. Систематической заменой дистиллированной воды и регулированием длительности этого процесса обеспечивалось управление концентрацией КТ Ag_2S , инкапсулированных в органическую матрицу.

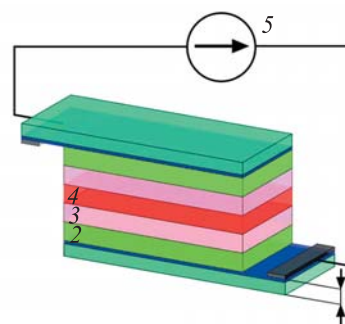
Исследование морфологии коллоидных КТ Ag_2S , пассивированных 2-меркаптопропионовой кислотой, до их помещения в органическую

матрицу проводилось с использованием просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) *Libra 120* (Carl Zeiss, Германия, ЦКПНО ВГУ).

Образцы для исследования оптических свойств КТ Ag_2S , пассивированных 2-меркаптопропионовой кислотой, во внешнем электрическом поле (рис. 1) изготовлены следующим образом. На две стеклянные подложки с проводящими электродами ИТО методом центрифугирования наносились диэлектрические пленки из смеси клея В700 с толуолом в соотношении 1:2. На одну подложку помещалась тонкая полупрозрачная тефлоновая пленка, сверху — образец КТ Ag_2S в полимерной матрице. Далее структура покрывалась еще одной тонкой полупрозрачной тефлоновой пленкой, после чего накрывалась стеклянной подложкой с электродом ИТО так, что электроды оказывались внутри структуры. К пластинам приклеивались на электропроводящий клей контакты в виде проводочков. Зазор между электродами ИТО 25 мкм.

Рис. 1. Структура исследуемого образца:

- 1 — стеклянные подложки с электродами ИТО; 2 — диэлектрические пленки; 3 — тефлоновая прослойка; 4 — КТ Ag_2S ; 5 — источник постоянного напряжения



Для измерения спектров ФЛ в качестве источника оптического возбуждения использован импульсный лазер *PicoQuant LDH-C 400*, излучающий на длине волны 405 нм, длительность импульсов 75 пс, частота следования импульсов 40 МГц, средняя мощность излучения 5 мВт. Образец, подключенный к источнику постоянного напряжения *TESLA TV-2* с рабочим диапазоном напряжений 0...1500 В, подвергали воздействию лазерного излучения. Фотолюминесценцию образца регистрировали спектрометром *Ocean Optics Maya 2000 Pro* с ПЗС-матрицей, чувствительной в диапазоне значений 200...1100 нм. Спектрометр подключен к персональному компьютеру.

Спектр поглощения коллоидного раствора наночастиц Ag_2S регистрировали спектрофотометром *Perkin-Elmer Lambda 45* с рабочим диапазоном длин волн 190...1100 нм и спектральным разрешением 1 нм.

Кривые затухания ФЛ получены методом время-коррелированного счета одиночных фотонов. Импульсный лазер *PicoQuant LDH-C 400* под-

ключен к внешнему генератору сигналов Г5-54. Частота следования импульсов лазера 1 МГц. Полоса излучения образца, подключенного к источнику постоянного напряжения, вырезалась монохроматором и регистрировалась фотоэлектронным умножителем *PicoQuant PMA-C 192-N-M*, чувствительным в диапазоне значений 250...850 нм и работающим в режиме счета одиночных фотонов. Фотоэлектронный умножитель подключен к компьютеру с платой счета фотонов *PicoQuant TimeHarp 100*.

В экспериментах на образец подавалось напряжение 0...1250 В, что с учетом зазора между контактами соответствует диапазону значений электрического поля 0...500 кВ/см. Измерения в указанном диапазоне значений напряжения гарантировали отсутствие электрического пробоя.

Результаты и их обсуждение. Результаты анализа изображения (рис. 2), полученного ПЭМ, показали, что средний размер нанокристаллов составляет примерно 2,7 нм.

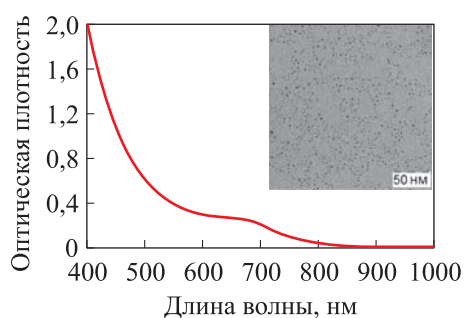


Рис. 2. Спектр поглощения наночастиц Ag_2S , пассивированных 2-меркаптопропионовой кислотой, и изображение коллоидных КТ Ag_2S , полученное ПЭМ (врезка)

В оптическом поглощении наночастиц Ag_2S , пассивированных 2-меркаптопропионовой кислотой и помещенных в органическую матрицу, наблюдается слабо выраженная особенность в области около 700 нм. Эта особенность соответствует межзонному поглощению. Наблюдаемое смещение края поглощения наночастиц в синюю область по сравнению с зона-зонным поглощением объемных наночастиц Ag_2S (~ 1240 нм) определяется эффектом размерного квантования. Оценка средних размеров наночастиц по положению края поглощения составляет 2,7 нм, при этом ширина запрещенной зоны объемных наночастиц Ag_2S принята равной 1,0 эВ, а эффективные массы электрона и дырки — $0,42m_0$ и $0,81m_0$, где m_0 — масса электрона.

В спектрах ФЛ КТ Ag_2S (рис. 3) присутствует полоса с максимумом на длине волны 877 нм и шириной на полувысоте 190 нм, обусловленная рекомбинацией на локальных уровнях структурных дефектов [25]. При включении электрического поля наблюдается скачок интенсивности

ФЛ на 12 %, возникающий, по-видимому, вследствие ускорения транспорта свободных дырок к центрам рекомбинации при наличии поля. Кроме того, с течением времени интенсивность свечения КТ снижается на 8 %, что может быть обусловлено процессами фотодеградации. Тем не менее в ходе эксперимента значение интегральной интенсивности превышает ее начальное значение, полученное при отсутствии внешнего электрического поля. Следует отметить, что интенсивность ФЛ не зависит от значения внешнего электрического поля.

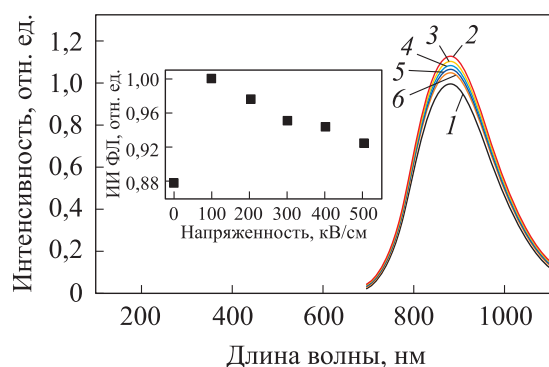


Рис. 3. Спектры ФЛ КТ Ag_2S при значениях напряженности внешнего электрического поля 0 (1), 100 (2), 200 (3), 300 (4), 400 (5) и 500 кВ/см (6) и зависимость интегральной интенсивности (ИИ) ФЛ КТ Ag_2S от внешнего электрического поля (врезка)

Фотодеградация ФЛ может быть вызвана образованием дополнительных центров захвата на поверхности КТ, где происходит безызлучательная рекомбинация, а также появлением, например, фотолитических кластеров серебра [26–28]. Для КТ Ag_2S процесс фотодеградации рассматривался неоднократно. Проблема фотодеградации ФЛ наиболее подробно рассмотрена для КТ Ag_2S , диспергированных в желатине [29]. Сделано предположение, что происходит фотолиз КТ Ag_2S с образованием центров безызлучательной рекомбинации. Следует отметить, что процесс фотолиза КТ Ag_2S описан в [30]. Однако связь этого процесса с фотолюминесцентными свойствами ранее не рассматривалась. В случае КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ установлено, что фотодеградация ИК ФЛ КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$, возникающая под действием возбуждающего излучения, обусловлена фотолизом нанокристалла Ag_2S с образованием центров тушения люминесценции, а также фотодеструкцией молекул TGA [31, 32]. В свою очередь, приложенное электрическое поле будет способствовать пространственному разделению заряда при воздействии возбуждающего излучения,

преодолению свободными носителями потенциального барьера и выходу их за пределы КТ. Такой процесс приводит к снижению ФЛ.

Кривые затухания ФЛ КТ Ag₂S (рис. 4) имеют сложный вид, поэтому для их аппроксимации использована сумма четырех экспонент

$$I(t) = \sum_{i=1}^4 a_i \exp(-t / \tau_i),$$

где a_i — амплитуда i -й компоненты; τ_i — время затухания i -й компоненты в многоэкспоненциальной функции [25, 29, 32–34].

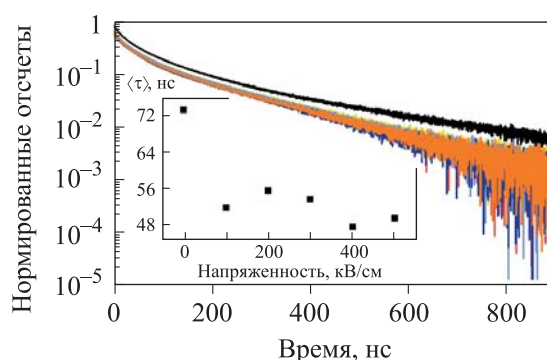


Рис. 4. Кривые затухания ФЛ КТ Ag₂S при значениях напряженности внешнего электрического поля 0 (—), 100 (—), 200 (—), 300 (—), 400 (—) и 500 кВ/см (—) и зависимость среднего времени затухания ФЛ КТ Ag₂S от внешнего электрического поля (врезка)

Для количественной оценки наблюдаемого эффекта использовано среднее время затухания:

$$\langle \tau \rangle = \frac{\sum_{i=1}^4 a_i \tau_i}{\sum_{i=1}^4 a_i}.$$

При наличии внешнего электрического поля происходит значительное снижение (на 30 %) среднего времени затухания ФЛ. Далее наблюдаются флуктуации его значения при различном значении напряженности внешнего электрического поля. Вероятнее всего они связаны с деградацией ФЛ КТ, а сами измерения являются статистическими, т. е. результат получается за 40 мин. Отметим, что снижение среднего времени затухания ФЛ зависит именно от наличия внешнего электрического поля, а не от его напряженности.

Обнаруженное снижение среднего времени затухания ФЛ объясняется тем, что наличие поля облегчает транспорт свободных носителей к центрам

рекомбинации, которыми в рассматриваемом случае являются электронные ловушки. Таким образом, снижается время жизни носителей заряда в ловушках, ускоряющее спад ФЛ. Подобные заключения можно наблюдать и у авторов других работ, например, [35].

Наличие процессов фотодеградации ФЛ КТ Ag_2S установлено путем анализа интегральной интенсивности ФЛ образца под воздействием непрерывного лазерного излучения в течение 60 мин при отсутствии внешнего электрического поля. Каждые 60 с регистрировали спектр ФЛ исследуемых КТ. Зависимость интегральной интенсивности ФЛ КТ Ag_2S от времени регистрации спектров излучения приведена на рис. 5.

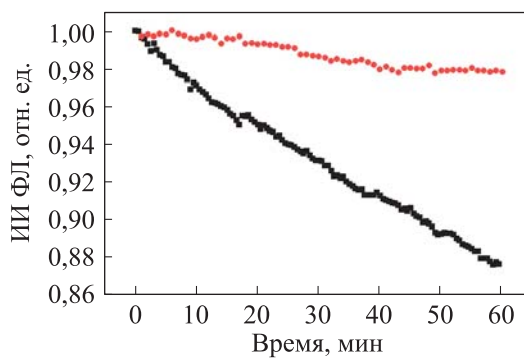


Рис. 5. Зависимость интегральной интенсивности (ИИ) ФЛ КТ Ag_2S (■) и родамина бЖ (●) от времени при непрерывном лазерном облучении и отсутствии внешнего электрического поля

Установлено, что при отсутствии внешнего электрического поля и длительном воздействии лазерного излучения за 60 мин происходит снижение интегральной интенсивности ФЛ на 12 %. Это уменьшение совпадает с поведением ФЛ при наличии электрического поля.

На уменьшение интегральной интенсивности ФЛ КТ Ag_2S , пассивированных 2-меркаптопропионовой кислотой, также может влиять снижение мощности лазерного излучения с течением временем. Для того чтобы окончательно подтвердить или опровергнуть наличие процессов деградации в КТ, проведено дополнительное исследование с использованием люминофора родамина бЖ, растворенного в этаноле концентрацией 10^{-5} М. Эксперимент реализован по методике, аналогичной той, с помощью которой получена зависимость интегральной ФЛ КТ Ag_2S при отсутствии внешнего электрического поля (см. рис. 5). Выбор красителя обусловлен его высоким и постоянным во времени квантовым выходом. Таким образом, излучение люминофора позволило установить дрейф интенсивности ла-

зерного излучения в эксперименте. Зависимость интегральной интенсивности ФЛ родамина бЖ от времени при непрерывном лазерном облучении показана на рис. 5. При сравнении результатов, полученных при воздействии непрерывного лазерного излучения КТ Ag₂S при отсутствии электрического поля, с результатами эксперимента (снижение интенсивности свечения на 2 %), сделан вывод о том, что снижение интенсивности лазерного излучения со временем несущественно. Таким образом, действительно присутствуют процессы деградации ФЛ КТ Ag₂S.

Заключение. Изготовлены слоистые структуры с электродами, содержащие КТ сульфида серебра, пассивированные 2-меркаптопропионовой кислотой. С их использованием исследовано влияние внешнего электрического поля на рекомбинационную люминесценцию КТ. Обнаружено, что наличие внешнего электрического поля приводит к увеличению интегральной интенсивности ФЛ на 12 % и снижению среднего времени затухания ФЛ на 30 %. Значение напряженности внешнего электрического поля, в свою очередь, не влияет на интенсивность ФЛ. Установлена деградация фотолюминесцентных свойств коллоидных сферических КТ Ag₂S при длительном воздействии лазерного излучения. На основе результатов сделан вывод о том, что наличие поля облегчает транспорт свободных дырок к центрам рекомбинации, которыми в рассматриваемом случае являются электронные ловушки. Это и обуславливает наблюдаемое поведение ФЛ. Предположено, что фотодеградация ФЛ КТ вызвана образованием скоплений из фотолитических атомов серебра — центров безызлучательной рекомбинации, десорбцией и разрушением молекул-пассиваторов под действием возбуждающего излучения.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Yashin M.M., Yurasov A.N., Ganshina E.A., et al. Simulation of the spectra of the transverse Kerr effect of magnetic nanocomposites CoFeZr–Al₂O₃. *Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences*, 2019, no. 5 (86), pp. 63–72. DOI: <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2019-5-63-72>
- [2] Ilyasov V.V., Ershov I.V., Holodova O.M., et al. Electronic structure and itinerant magnetism of hydrogenated graphene nanofilms. *Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences*, 2019, no. 3 (84), pp. 60–69. DOI: <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2019-3-60-69>
- [3] Vitukhnovsky A.G., Chubich D.A., Eliseev S.P., et al. Advantages of STED-inspired 3D direct laser writing for fabrication of hybrid nanostructures. *J. Russ. Laser. Res.*, 2017, vol. 38, no. 4, pp. 375–382. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10946-017-9656-2>

- [4] Swami O.P., Kumar V., Suthar B., et al. A theoretical study of light soliton produced by semiconductor quantum dot waveguides and propagation in optical fibers. *Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences*, 2019, no. 4 (85), pp. 89–102. DOI: <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2019-4-89-102>
- [5] Олейников В.А., Суханова А.В., Набиев И.Р. Флуоресцентные полупроводниковые нанокристаллы в биологии и медицине. *Российские нанотехнологии*, 2007, т. 2, № 1-2, с. 160–173.
- [6] Ващенко А.А., Осадченко А.В., Селюков А.С. и др. Электролюминесценция кумариновых красителей. *Краткие сообщения по физике ФИАН*, 2022, т. 49, № 3, с. 13–18.
- [7] Corrêa Santos D., Vieira Marques M.F. Blue light polymeric emitters for the development of OLED devices. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 2022, vol. 33, no. 16, pp. 12529–12565. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10854-022-08333-3>
- [8] Luo J., Rong X.-F., Ye Y.-Y., et al. Research progress on triarylmethyl radical-based high-efficiency OLED. *Molecules*, 2022, vol. 27, iss. 5, art. 1632. DOI: <https://doi.org/10.3390/molecules27051632>
- [9] Bozyigit D., Yarema O., Wood V. Origins of low quantum efficiencies in quantum dot LEDs. *Adv. Funct. Mater.*, 2013, vol. 23, iss. 24, pp. 3024–3029. DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.201203191>
- [10] Selyukov A.S., Vitukhnovskii A.G., Lebedev V.S., et al. Electroluminescence of colloidal quasi-two-dimensional semiconducting CdSe nanostructures in a hybrid light-emitting diode. *J. Exp. Theor. Phys.*, 2015, vol. 120, no. 4, pp. 595–606. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1063776115040238>
- [11] Vashchenko A.A., Vitukhnovskii A.G., Lebedev V.S., et al. Organic light-emitting diode with an emitter based on a planar layer of CdSe semiconductor nanoplatelets. *JETP Lett.*, 2014, vol. 100, no. 2, pp. 86–90. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0021364014140124>
- [12] Skurlov I.D., Ponomareva E.A., Ismagilov A.O., et al. Size dependence of the resonant third-order nonlinear refraction of colloidal PbS quantum dots. *Photonics*, 2020, vol. 7, iss. 2, art. 39. DOI: <https://doi.org/10.3390/photonics7020039>
- [13] Селюков А.С., Исаев А.А., Витухновский А.Г. и др. Нелинейно-оптический отклик нанокристаллов CdSe планарной и сферической геометрии. *Физика и техника полупроводников*, 2016, т. 50, № 7, с. 963–966.
- [14] Звягин А.И., Смирнов М.С., Овчинников О.В. и др. Нелинейно-оптические свойства гибридных ассоциатов молекул Azure A и коллоидных квантовых точек $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$. *Краткие сообщения по физике Физического института им. П.Н. Лебедева Российской Академии Наук*, 2019, т. 46, № 3, с. 23–29.
- [15] Zvyagin A.I., Chevychelova T.A., Grevtseva I.G., et al. Nonlinear refraction in colloidal silver sulfide quantum dots. *J. Russ. Laser. Res.*, 2020, vol. 41, no. 6, pp. 670–680. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10946-020-09923-4>

- [16] Кондратенко Т.С., Гревцева И.Г., Звягин А.И. и др. Люминесцентные и нелинейно-оптические свойства гибридных ассоциатов квантовых точек Ag_2S с молекулами тиазиновых красителей. *Оптика и спектроскопия*, 2018, т. 124, вып. 5, с. 640–647. DOI: <https://doi.org/10.21883/OS.2018.05.45945.310-17>
- [17] Ganeev R.A., Rysanyansky A.I., Tugushev R.I., et al. Investigation of nonlinear refraction and nonlinear absorption of semiconductor nanoparticle solutions prepared by laser ablation. *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.*, 2003, vol. 5, no. 4, art. 409. DOI: <https://doi.org/10.1088/1464-4258/5/4/317>
- [18] Vitukhnovsky A.G., Selyukov A.S., Solovey V.R., et al. Photoluminescence of CdTe colloidal quantum wells in external electric field. *J. Lumin.*, 2017, vol. 186, pp. 194–198. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.02.041>
- [19] Bozyigit D., Yarema O., Wood V. Origins of low quantum efficiencies in quantum dot LEDs. *Adv. Funct. Mater.*, 2013, vol. 23, iss. 24, pp. 3024–3029. DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.201203191>
- [20] Гуринович Л.И., Лютич А.А., Ступак А.П. и др. Люминесценция квантово-размерных нанокристаллов и наностержней селенида кадмия во внешнем электрическом поле. *Физика и техника полупроводников*, 2009, т. 43, № 8, с. 1045–1053.
- [21] Ohshima R., Nakabayashi T., Kobayashi Y., et al. External electric field effects on state energy and photoexcitation dynamics of water-soluble CdTe nanoparticles. *J. Phys. Chem. C*, 2011, vol. 115, iss. 31, pp. 15274–15281. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp204660m>
- [22] Муравицкая А.О., Гуринович Л.И., Прудников А.В. и др. Влияние внешнего электрического поля на фотолюминесценцию коллоидных наночастиц CdSe различной топологии. *Оптика и спектроскопия*, 2017, т. 122, вып. 1, с. 91–95. DOI: <https://doi.org/10.7868/S0030403417010214>
- [23] Jin C.Y., Kojima O., Kita T., et al. Vertical-geometry all-optical switches based on InAs/GaAs quantum dots in a cavity. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, vol. 95, iss. 2, art. 021109. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3180704>
- [24] Ovchinnikov O.V., Aslanov S.V., Smirnov M.S., et al. Photostimulated control of luminescence quantum yield for colloidal $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{-MPA}$ quantum dots. *RSC Adv.*, 2019, vol. 9, iss. 64, pp. 37312–37320. DOI: <https://doi.org/10.1039/C9RA07047H>
- [25] Smirnov M.S., Ovchinnikov O.V. IR luminescence mechanism in colloidal Ag_2S quantum dots. *J. Lumin.*, 2020, vol. 227, art. 117526. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117526>
- [26] Овчинников О.В., Смирнов М.С., Латышев А.Н. и др. Фотостимулированное формирование центров сенсibilизированной антистоксовой люминесценции в микрокристаллах $\text{AgCl}(i)$. *Оптика и спектроскопия*, 2007, т. 103, вып. 3, с. 497–504.
- [27] Иевлев В.М., Латышев А.Н., Овчинников О.В. и др. Фотостимулированное формирование центров антистоксовой люминесценции в ионно-ковалентных кристаллах. *ДАН*, 2006, т. 409, № 6, с. 756–758.

- [28] Латышев А.Н., Овчинников О.В., Смирнов М.С. и др. Спектрально-контролируемая поатомная фотосборка кластеров серебра на поверхности ионно-ковалентных кристаллов. *Оптика и спектроскопия*, 2010, т. 109, вып. 5, с. 779–789.
- [29] Ovchinnikov O.V., Grevtseva I.G., Smirnov M.S., et al. Reverse photodegradation of infrared luminescence of colloidal Ag₂S quantum dots. *J. Lumin.*, 2019, vol. 207, pp. 626–632. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.12.019>
- [30] Ремпель С.В., Кузнецова Ю.В., Герасимов Е.Ю. и др. Влияние облучения на свойства коллоидных наночастиц сульфида серебра (Ag₂S). *Физика твердого тела*, 2017, т. 59, вып. 8, с. 1604–1611.
DOI: <https://doi.org/10.21883/FTT.2017.08.44765.452>
- [31] Kondratenko T., Ovchinnikov O., Grevtseva I., et al. Thioglycolic acid FTIR spectra on Ag₂S quantum dots interfaces. *Materials*, 2020, vol. 13, iss. 4, art. 909.
DOI: <https://doi.org/10.3390/ma13040909>
- [32] Ovchinnikov O.V., Grevtseva I.G., Smirnov M.S., et al. Effect of thioglycolic acid molecules on luminescence properties of Ag₂S quantum dots. *Opt. Quant. Electron.*, 2020, vol. 52, p. 198. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11082-020-02314-8>
- [33] Ovchinnikov O.V., Perepelitsa A.S., Smirnov M.S., et al. Control the shallow trap states concentration during the formation of luminescent Ag₂S and Ag₂S/SiO₂ core/shell quantum dots. *J. Lumin.*, 2022, vol. 243, art. 118616.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118616>
- [34] Ovchinnikov O., Aslanov S., Smirnov M., et al. Colloidal Ag₂S/SiO₂ core/shell quantum dots with IR luminescence. *Opt. Mater. Express.*, 2021, vol. 11, iss. 1, pp. 89–104. DOI: <https://doi.org/10.1364/OME.411432>
- [35] Гуляев Д.В., Журавлев К.С. Механизм воздействия электрического поля поверхностной акустической волны на кинетику низкотемпературной фотолюминесценции сверхрешеток второго рода GaAs/AlAs. *Физика и техника полупроводников*, 2007, т. 41, № 2, с. 211–216.

Дайбаге Даниил Саюзович — студент кафедры «Физика» МГТУ им. Н.Э. Баумана (Российская Федерация, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1).

Амброзевич Сергей Александрович — канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры «Физика» МГТУ им. Н.Э. Баумана (Российская Федерация, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1).

Перепелица Алексей Сергеевич (1989–2022) — канд. физ.-мат. наук, работал старшим преподавателем кафедры «Оптика и спектроскопия» ВГУ (Российская Федерация, 394018, Воронеж, Университетская площадь, д. 1).

Захарчук Иван Александрович — студент кафедры «Физика» МГТУ им. Н.Э. Баумана (Российская Федерация, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1).

Смирнов Михаил Сергеевич — д-р физ.-мат. наук, доцент кафедры «Оптика и спектроскопия» ВГУ (Российская Федерация, 394018, Воронеж, Университетская площадь, д. 1).

Овчинников Олег Владимирович — д-р физ.-мат. наук, декан физического факультета, заведующий кафедрой «Оптика и спектроскопия» ВГУ (Российская Федерация, 394018, Воронеж, Университетская площадь, д. 1).

Асланов Сергей Владимирович — канд. физ.-мат. наук, младший научный сотрудник кафедры «Оптика и спектроскопия» ВГУ (Российская Федерация, 394018, Воронеж, Университетская площадь, д. 1).

Осадченко Анна Владимировна — студентка кафедры «Физика» МГТУ им. Н.Э. Баумана (Российская Федерация, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1).

Селюков Александр Сергеевич — канд. физ.-мат. наук, старший преподаватель кафедры «Физика» МГТУ им. Н.Э. Баумана (Российская Федерация, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1).

Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:

Дайбаге Д.С., Амброзевич С.А., Перепелица А.С. и др. Влияние электрического поля на рекомбинационную люминесценцию коллоидных квантовых точек сульфида серебра. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки*, 2023, № 3 (108), с. 100–117. DOI: <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2023-3-100-117>

ELECTRIC FIELD INFLUENCE ON THE RECOMBINATION LUMINESCENCE OF THE COLLOIDAL SILVER SULFIDE QUANTUM DOTS

D.S. Daibagya¹

S.A. Ambrozevich¹

A.S. Perepelitsa²

I.A. Zakharchuk¹

M.S. Smirnov²

O.V. Ovchinnikov²

S.V. Aslanov²

A.V. Osadchenko¹

A.S. Selyukov¹

daibagya@mail.ru

s.ambrozevich@bmstu.ru

zakharchukia@yandex.ru

smirnov_m_s@mail.ru

ovchinnikov_o_v@rambler.ru

windmaster7@yandex.ru

anna.vl.osadchenko@gmail.com

selyukov@bmstu.ru

¹Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russian Federation

²Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation

Abstract

The paper studies the effect of external electric field on the optical properties of the spherical Ag₂S quantum dots. Colloidal Ag₂S nanoparticles passivated with 2-mercaptopropionic acid were obtained by photoinduced synthesis in the ethylene glycol. The nanoparticles shape and characteristic size were determined

Keywords

Recombination luminescence, silver sulfide, quantum dots, electric field, photodegradation

using the transmission electron microscopy. To analyze the external electric field influence, a series of samples was prepared based on the optically passive polymer film, where the nanoparticles were embedded. The films were placed between two glasses coated with the transparent electrodes based on the indium tin oxide (ITO). Intensity value of the external electric field created in such structures reached 500 kV/cm. The photoluminescence signal was registered using the CCD fiber spectrometer with spectral resolution of 1.16 nm. Spectrally resolved nanoparticles photoluminescence kinetics was measured by time-correlated counting of the separate photons. It was found that the presence of a field led to an increase in intensity and rate of the photoluminescence relaxation due to the surface states. This fact is related to acceleration of the free holes transportation to the recombination centers in the external electric field. It is shown that under long-term exposure to laser radiation with a wavelength of 405 nm and the average power of 5 mW, the nanocrystal photoluminescent properties could degrade, as it occurs due to formation of new centers of non-radiative recombination and photoionization of the quantum dots

Received 12.10.2022

Accepted 17.02.2023

© Author(s), 2023

REFERENCES

- [1] Yashin M.M., Yurasov A.N., Ganshina E.A., et al. Simulation of the spectra of the transverse Kerr effect of magnetic nanocomposites CoFeZr-Al₂O₃. *Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences*, 2019, no. 5 (86), pp. 63–72. DOI: <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2019-5-63-72>
- [2] Ilyasov V.V., Ershov I.V., Holodova O.M., et al. Electronic structure and itinerant magnetism of hydrogenated graphene nanofilms. *Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences*, 2019, no. 3 (84), pp. 60–69. DOI: <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2019-3-60-69>
- [3] Vitukhnovsky A.G., Chubich D.A., Eliseev S.P., et al. Advantages of STED-inspired 3D direct laser writing for fabrication of hybrid nanostructures. *J. Russ. Laser. Res.*, 2017, vol. 38, no. 4, pp. 375–382. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10946-017-9656-2>
- [4] Swami O.P., Kumar V., Suthar B., et al. A theoretical study of light soliton produced by semiconductor quantum dot waveguides and propagation in optical fibers. *Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences*, 2019, no. 4 (85), pp. 89–102. DOI: <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2019-4-89-102>
- [5] Oleynikov V.A., Sukhanova A.V., Nabiev I.R. Fluorescent semiconductor nanocrystals in biology and medicine. *Rossiyskie nanotekhnologii*, 2007, vol. 2, no. 1-2, pp. 160–173 (in Russ.).

- [6] Vashchenko A.A., Osadchenko A.V., Selyukov A.S., et al. Electroluminescence of coumarin-based dyes. *Bull. Lebedev Phys. Inst.*, 2022, vol. 49, no. 3, pp. 74–77. DOI: <https://doi.org/10.3103/S106833562203006X>
- [7] Corrêa Santos D., Vieira Marques M.F. Blue light polymeric emitters for the development of OLED devices. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 2022, vol. 33, no. 16, pp. 12529–12565. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10854-022-08333-3>
- [8] Luo J., Rong X.-F., Ye Y.-Y., et al. Research progress on triarylmethyl radical-based high-efficiency OLED. *Molecules*, 2022, vol. 27, iss. 5, art. 1632. DOI: <https://doi.org/10.3390/molecules27051632>
- [9] Bozyigit D., Yarema O., Wood V. Origins of low quantum efficiencies in quantum dot LEDs. *Adv. Funct. Mater.*, 2013, vol. 23, iss. 24, pp. 3024–3029. DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.201203191>
- [10] Selyukov A.S., Vitukhnovskii A.G., Lebedev V.S., et al. Electroluminescence of colloidal quasi-two-dimensional semiconducting CdSe nanostructures in a hybrid light-emitting diode. *J. Exp. Theor. Phys.*, 2015, vol. 120, no. 4, pp. 595–606. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1063776115040238>
- [11] Vashchenko A.A., Vitukhnovskii A.G., Lebedev V.S., et al. Organic light-emitting diode with an emitter based on a planar layer of CdSe semiconductor nanoplatelets. *JETP Lett.*, 2014, vol. 100, iss. 2, pp. 86–90. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0021364014140124>
- [12] Skurlov I.D., Ponomareva E.A., Ismagilov A.O., et al. Size dependence of the resonant third-order nonlinear refraction of colloidal PbS quantum dots. *Photonics*, 2020, vol. 7, iss. 2, art. 39. DOI: <https://doi.org/10.3390/photonics7020039>
- [13] Selyukov A.S., Isaev A.A., Vitukhnovskiy A.G., et al. Nonlinear optical response of planar and spherical CdSe nanocrystals. *Semiconductors*, 2016, vol. 50, no. 7, pp. 947–950. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1063782616070228>
- [14] Zvyagin A.I., Smirnov M.S., Ovchinnikov O.V., et al. Nonlinear optical properties of hybrid associates of Azure A molecules with $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$ colloidal quantum dots. *Bull. Lebedev Phys. Inst.*, 2019, vol. 46, no. 3, pp. 93–96. DOI: <https://doi.org/10.3103/S1068335619030059>
- [15] Zvyagin A.I., Chevychelova T.A., Grevtseva I.G., et al. Nonlinear refraction in colloidal silver sulfide quantum dots. *J. Russ. Laser. Res.*, 2020, vol. 41, no. 6, pp. 670–680. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10946-020-09923-4>
- [16] Kondratenko T.S., Grevtseva I.G., Zvyagin A.I., et al. Luminescence and nonlinear optical properties of hybrid associates of Ag_2S quantum dots with molecules of thiazine dyes. *Opt. Spectrosc.*, 2018, vol. 124, no. 5, pp. 673–680. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0030400X18050090>
- [17] Ganeev R.A., Ryasnyansky A.I., Tugushev R.I., et al. Investigation of nonlinear refraction and nonlinear absorption of semiconductor nanoparticle solutions prepared by laser ablation. *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.*, 2003, vol. 5, no. 4, art. 409. DOI: <https://doi.org/10.1088/1464-4258/5/4/317>

- [18] Vitukhnovsky A.G., Selyukov A.S., Solovey V.R., et al. Photoluminescence of CdTe colloidal quantum wells in external electric field. *J. Lumin.*, 2017, vol. 186, pp. 194–198. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.02.041>
- [19] Bozyigit D., Yarema O., Wood V. Origins of low quantum efficiencies in quantum dot LEDs. *Adv. Funct. Mater.*, 2013, vol. 23, iss. 24, pp. 3024–3029. DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.201203191>
- [20] Gurinovich L.I., Lyutich A.A., Stupak A.P., et al. Luminescence in quantum-confined cadmium selenide nanocrystals and nanorods in external electric fields. *Semiconductors*, 2009, vol. 43, no. 8, pp. 1008–1016. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1063782609080090>
- [21] Ohshima R., Nakabayashi T., Kobayashi Y., et al. External electric field effects on state energy and photoexcitation dynamics of water-soluble CdTe nanoparticles. *J. Phys. Chem. C*, 2011, vol. 115, iss. 31, pp. 15274–15281. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp204660m>
- [22] Muravitskaya A.O., Gurinovich L.I., Prudnikov A.V., et al. The effect of an external electric field on photoluminescence of CdSe colloidal nanoparticles of different topologies. *Opt. Spectrosc.*, 2017, vol. 122, no. 1, pp. 83–87. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0030400X17010192>
- [23] Jin C.Y., Kojima O., Kita T., et al. Vertical-geometry all-optical switches based on InAs/GaAs quantum dots in a cavity. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, vol. 95, iss. 2, art. 021109. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3180704>
- [24] Ovchinnikov O.V., Aslanov S.V., Smirnov M.S., et al. Photostimulated control of luminescence quantum yield for colloidal Ag₂S/2-MPA quantum dots. *RSC Adv.*, 2019, vol. 9, iss. 64, pp. 37312–37320. DOI: <https://doi.org/10.1039/C9RA07047H>
- [25] Smirnov M.S., Ovchinnikov O.V. IR luminescence mechanism in colloidal Ag₂S quantum dots. *J. Lumin.*, 2020, vol. 227, art. 117526. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117526>
- [26] Ovchinnikov O.V., Smirnov M.S., Latyshev A.N., et al. Photostimulated formation of sensitized anti-Stokes luminescence centers in AgCl(I) microcrystals. *Opt. Spectrosc.*, 2007, vol. 103, no. 3, pp. 482–489. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0030400X07090172>
- [27] Ievlev V.M., Latyshev A.N., Ovchinnikov O.V., et al. Photostimulated formation of anti-Stokes luminescence centers in ionic covalent crystals. *Dokl. Phys.*, 2006, vol. 51, no. 8, pp. 400–402. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1028335806080027>
- [28] Latyshev A.N., Ovchinnikov O.V., Smirnov M.S. et al. Spectrally controlled atom-by-atom photoassembly of silver clusters on the surface of ionic-covalent crystals. *Opt. Spectrosc.*, 2010, vol. 109, no. 5, pp. 719–728. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0030400X10110111>
- [29] Ovchinnikov O.V., Grevtseva I.G., Smirnov M.S., et al. Reverse photodegradation of infrared luminescence of colloidal Ag₂S quantum dots. *J. Lumin.*, 2019, vol. 207, pp. 626–632. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.12.019>

- [30] Rempel S.V., Kuznetsova Yu.V., Gerasimov E.Yu., et al. The irradiation influence on the properties of silver sulfide (Ag_2S) colloidal nanoparticles. *Phys. Solid State*, 2017, vol. 59, no. 8, pp. 1629–1636. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1063783417080224>
- [31] Kondratenko T., Ovchinnikov O., Grevtseva I., et al. Thioglycolic acid FTIR spectra on Ag_2S quantum dots interfaces. *Materials*, 2020, vol. 13, iss. 4, art. 909. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma13040909>
- [32] Ovchinnikov O.V., Grevtseva I.G., Smirnov M.S., et al. Effect of thioglycolic acid molecules on luminescence properties of Ag_2S quantum dots. *Opt. Quant. Electron.*, 2020, vol. 52, p. 198. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11082-020-02314-8>
- [33] Ovchinnikov O.V., Perepelitsa A.S., Smirnov M.S., et al. Control the shallow trap states concentration during the formation of luminescent Ag_2S and $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ core/shell quantum dots. *J. Lumin.*, 2022, vol. 243, art. 118616. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118616>
- [34] Ovchinnikov O., Aslanov S., Smirnov M., et al. Colloidal $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ core/shell quantum dots with IR luminescence. *Opt. Mater. Express.*, 2021, vol. 11, iss. 1, pp. 89–104. DOI: <https://doi.org/10.1364/OME.411432>
- [35] Gulyaev D.V., Zhuravlev K.S. Mechanism of the effect of the electric field of a surface acoustic wave on the low-temperature photoluminescence kinetics in type-II GaAs/AlAs superlattices. *Semiconductors*, 2007, vol. 41, no. 7, pp. 205–210. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1063782607020170>

Daibagya D.S. — Student, Department of Physics, Bauman Moscow State Technical University (2-ya Baumanskaya ul. 5, str. 1, Moscow, 105005 Russian Federation).

Ambrozevich S.A. — Cand. Sc. (Phys.-Math.), Assoc. Professor, Department of Physics, Bauman Moscow State Technical University (2-ya Baumanskaya ul. 5, str. 1, Moscow, 105005 Russian Federation).

Perepelitsa A.S. (1989–2022) — Cand. Sc. (Phys.-Math.), worked at Department of Optics and Spectroscopy, Voronezh State University (Universitetskaya ploshchad 1, Voronezh, 394018 Russian Federation).

Zakharchuk I.A. — Student, Department of Physics, Bauman Moscow State Technical University (2-ya Baumanskaya ul. 5, str. 1, Moscow, 105005 Russian Federation).

Smirnov M.S. — Dr. Sc. (Phys.-Math.), Associate Professor, Department of Optics and Spectroscopy, Voronezh State University (Universitetskaya ploshchad 1, Voronezh, 394018 Russian Federation).

Ovchinnikov O.V. — Dr. Sc. (Phys.-Math.), Dean of the Faculty of Physics, Head of the Department of Optics and Spectroscopy, Voronezh State University (Universitetskaya ploshchad 1, Voronezh, 394018 Russian Federation).

Aslanov S.V. — Cand. Sc. (Phys.-Math.), Junior Researcher, Department of Optics and Spectroscopy, Voronezh State University (Universitetskaya ploshchad 1, Voronezh, 394018 Russian Federation).

Osadchenko A.V. — Student, Department of Physics, Bauman Moscow State Technical University (2-ya Baumanskaya ul. 5, str. 1, Moscow, 105005 Russian Federation).

Selyukov A.S. — Cand. Sc. (Phys.-Math.), Assistant Lecturer, Department of Physics, Bauman Moscow State Technical University (2-ya Baumanskaya ul. 5, str. 1, Moscow, 105005 Russian Federation).

Please cite this article in English as:

Daibagya D.S., Ambrozevich S.A., Perepelitsa A.S., et al. Electric field influence on the recombination luminescence of the colloidal silver sulfide quantum dots. *Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences*, 2023, no. 3 (108), pp. 100–117 (in Russ.). DOI: <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2023-3-100-117>