

Фотостабильность и фотоиндуцированные процессы в квантовых точках $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ и их гибридных структурах с многослойными нанолентами графена

© И.А. Резник¹, Д.А. Куршанов¹, А.Ю. Дубовик¹, М.А. Баранов¹,
С.А. Мошкалев², А.О. Орлова¹, А.В. Баранов¹

¹ Университет ИТМО,
197101 Санкт-Петербург, Россия

² State University of Campinas (Unicamp),
SP 13083-970 Campinas, Brazil

e-mail: ivanreznik1993@mail.ru

Поступила в редакцию 28.06.2020 г.

В окончательной редакции 28.06.2020 г.

Принята к публикации 16.07.2020 г.

Исследованы фотостабильность люминесцентных свойств $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ квантовых точек (CIS/ZnS КТ) в виде монослоя на диэлектрической подложке и в составе гибридной структуры с многослойными нанолентами графена (МНГ). Анализ кинетики люминесценции КТ выявил наличие трех основных компонент затухания люминесценции, характеризующихся временами порядка 20, 100 и 300 ns. Показано, что эффективность взаимодействия CIS/ZnS КТ и МНГ имеет аналогичную CdSe КТ зависимость от количества монослоев графена. Произведена оценка фотостабильности CIS/ZnS КТ на диэлектрической подложке и в составе структур с МНГ, позволившая оценить скорости переноса энергии/заряда от КТ к МНГ как $10^6 - 10^7 \text{ s}^{-1}$.

Ключевые слова: квантовые точки $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$, многослойные графеновые наноленты, дефектная люминесценция, перенос энергии/заряда, фотоиндуцированные процессы.

DOI: 10.21883/OS.2020.11.50183.198-20

1. Введение

Квантовые точки на основе тройных соединений элементов I–III–VI групп типа AgInS_2 (AIS) и CuInS_2 (CIS), а также КТ с оболочкой ZnS –AIS/ZnS и CIS/ZnS интенсивно исследуются как нетоксичная альтернатива КТ на основе селенида кадмия и теллурида кадмия для применения в фотовольтаике и биомедицине [1–4].

Первые работы, касающиеся синтеза данных КТ, появились около десяти лет назад [5]. Соединение CIS известно как прямой полупроводник с шириной запрещенной зоны 1.5 eV ($\sim 830 \text{ nm}$). В КТ из-за квантового размерного эффекта ширина запрещенной зоны зависит от ее размера, а также от элементного состава КТ и лигандов на ее поверхности [5,6]. Поэтому как длинноволновая граница поглощения, так и пик люминесценции CIS КТ могут быть изменены в диапазоне от видимого до ближнего ИК диапазона [7,8]. Для повышения стабильности оптических параметров CIS КТ и увеличения квантового выхода люминесценции нанокристаллы CIS обычно покрываются оболочкой ZnS [9]. КТ CIS/ZnS наряду с AIS/ZnS КТ перспективно использовать в биомедицине в качестве доноров при переносе энергии фотовозбуждения к люминесцентным маркерам или в качестве самих люминесцентных маркеров [10,11]. Рассматриваются возможности их использования в качестве люминофора в новых поколениях безкадмиевых

светодиодов на основе КТ [12,13]. В обоих случаях крайне необходима информация о фотостабильности квантовых точек CIS/ZnS в составе гибридных структур с диэлектрическими, например стекло или полимер, и проводящими, например графен, углеродные нанотрубки, материалами, а также о наличии каналов излучательной и безызлучательной дезактивации энергии фотовозбуждения в CIS/ZnS КТ. Получение такой информации является крайне важным шагом для реализации эффективных сенсоров для биомедицинских приложений и фотовольтаических (детекторы и эмиттеры) устройств для нанофотоники с использованием КТ данного типа. Известно, что люминесцентные свойства CIS КТ напрямую связаны с наличием дефектов, в том числе и фотоиндуцированных, кристаллической решетки внутри и на поверхности ядра КТ [14]. Однако на сегодняшний день не опубликовано работ, посвященных детальному исследованию фотостабильности CIS/ZnS КТ.

В настоящей работе исследованы фотостабильность и фотоиндуцированные процессы в КТ CIS/ZnS, расположенных в виде монослоя на стеклянной подложке и в составе гибридных структур с многослойными нанолентами графена. Проведен анализ кинетики люминесценции CIS/ZnS КТ для излучательных переходов с характерными временами порядка 20, 100 и 300 ns.

2. Материалы и методы

В качестве растворителей для коллоидных КТ в работе были использованы метанол и хлороформ фирмы „Вектон“ (Россия). Графеновые наноленты растворялись в метил-2-пирролидоне (NMP) фирмы „Компонент-реактив“ (Россия). Все растворители использовались без предварительной очистки.

В качестве коллоидных КТ использованы гидрофобные полупроводниковые коллоидные КТ CIS/ZnS с полосой люминесценции на 610 nm, синтезированные методом горячей инъекции [15] и стабилизированные молекулами додекантиола. В качестве компонента гибридных структур, обеспечивающего высокую мобильность носителей зарядов, использовались многослойные графеновые наноленты (МНГ), характеризующиеся латеральными размерами порядка 20–50 μm, шириной 1–5 μm и толщиной 5–20 nm производства Nacional de Grafite (Бразилия).

Регистрация спектров поглощения и люминесценции коллоидного раствора КТ проводилась на спектрофотометре Shimadzu UV-Probe 3600 и спектрофлуориметре Cary Eclipse (Varian) соответственно. Кинетика люминесценции КТ в виде слоев на диэлектрической подложке и в составе гибридных структур с МНГ анализировалась с использованием люминесцентного микроскопа MicroTime 100 (PicoQuant).

Морфология слоев КТ и гибридных структур на их основе была исследована с помощью электронного сканирующего микроскопа MERLIN (Zeiss) и с помощью конфокального люминесцентного микроскопа LSM-710 (Zeiss) в режиме проходящего света и в режиме регистрации люминесценции.

Экспериментальные кривые затухания люминесценции КТ были аппроксимированы мультиэкспоненциальной функцией:

$$y = y_0 + \sum_i A_i \exp\left(-\frac{x - x_0}{\tau_i}\right), \quad (1)$$

где A_i — амплитуда, τ_i — характерное время затухания i -й компоненты люминесценции.

Перед формированием слоев КТ в коллоидном растворе были отмыты от избытка молекул стабилизатора с помощью процедуры осаждения КТ. К 100 μl раствора КТ в хлороформе добавлялись такие же объемы метанола и ацетона, после чего смесь интенсивно перемешивалась. Затем КТ, выпавшие из раствора, были осаждены при помощи центрифугирования в течение 5 min на скорости 10000 rpm. Четырехкратное повторение данной процедуры позволило получить КТ с минимальной поверхностной концентрацией молекул стабилизатора и добиться минимального расстояния между КТ в формируемых слоях.

Слои и гибридные структуры формировались путем послойного нанесения МНГ и КТ методом Ленгмюра–Блоджетт [16] с помощью установки KN

2002 (KSV NIMA) на стеклянные подложки. Формирование и перенос слоев КТ происходили на поверхности деионизированной воды с удельным сопротивлением $\sim 18 \text{ M}\Omega/\text{cm}$. Перед формированием слоя НК поверхность воды очищалась от посторонних частиц с помощью воздушного насоса до момента, когда сила поверхностного натяжения пленки воды опускалась ниже 0.01 mN/cm , что соответствует чистой поверхности воды по спецификациям прибора. Затем на поверхность воды выкапывался раствор вещества, после чего установку оставляли на 30 min для того, чтобы молекулы растворителя испарились с поверхности воды, а частицы слоя пришли в равновесное состояние. Формирование и перенос слоя КТ производилось при достижении силы поверхностного натяжения 18 mN/cm . Слои МНГ были перенесены на подложку при силе поверхностного натяжения 45 mN/cm .

Для исследования фотоиндуцированных изменений спектрально-кинетических параметров КТ их слой подвергался экспонированию в пятне фокусировки диаметром $\sim 50 \mu\text{m}$ излучения входящего в комплект люминесцентного микроскопа MicroTime 100 (PicoQuant) полупроводникового лазера с длиной волны 409 nm и средней мощностью $1 \mu\text{W}$. Такая конфигурация предоставляла возможность периодической регистрации кинетики затухания люминесценции КТ из выбранной области образца прямо во время экспонирования. Время регистрации кинетики (5 s) было существенно короче времен экспонирования (60 s).

3. Результаты и обсуждение

3.1. Характеризация CIS/ZnS КТ и гибридных структур МНГ/CIS/ZnS КТ

Изотермы формирования пленок МНГ и КТ CIS/ZnS методом Ленгмюра–Блоджетт приведены на рис. 1. Как видно из рис. 1, изотерма формирования пленки КТ CIS/ZnS постепенно выходит на плато при уменьшении площади пленки Л–Б, что указывает на формирование плотноупакованного монослоя КТ при поверхностном натяжении пленки 18 mN/m [17]. Полученный монослой затем был перенесен на диэлектрическую подложку с МНГ.

Как видно из рис. 2, спектр люминесценции (здесь и далее PL — photoluminescence) раствора CIS/ZnS КТ в толуоле имеет широкую полосу с максимумом на длине волны 610 nm и стоксовым сдвигом относительно экситонной полосы поглощения порядка $\sim 100 \text{ nm}$. Достаточно большая ширина полосы люминесценции КТ (FWHM $\sim 106 \text{ nm}$) была объяснена наличием энергетических состояний „собственных“ дефектов кристаллической структуры CIS КТ и поверхностных ловушечных состояний („trap states“), люминесцентные переходы из которых приводят к уширению полосы люминесценции КТ [18].

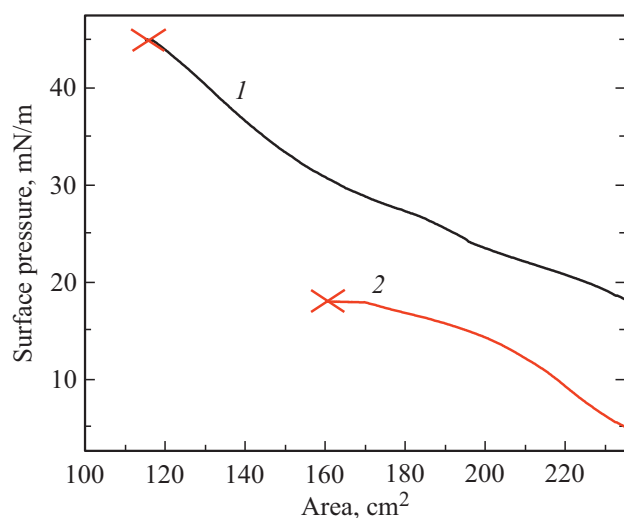


Рис. 1. Изотермы формирования пленок МНГ (1) и CIS/ZnS (2) методом Ленгмюра–Блоджетт. Крестом обозначена сила поверхностного натяжения во время переноса пленки на подложку.

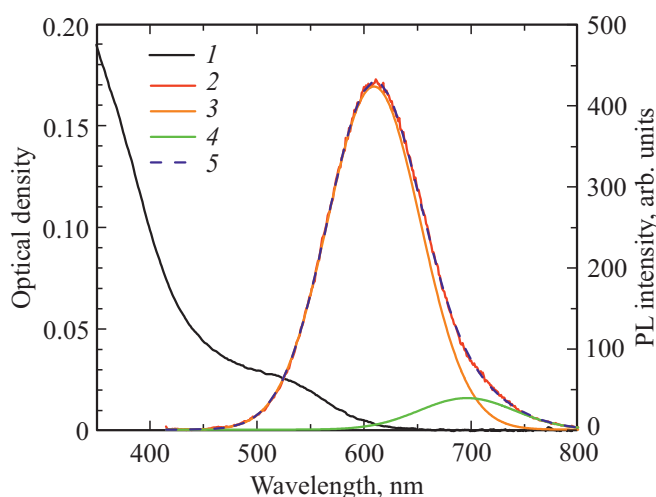


Рис. 2. Спектры поглощения (1) и люминесценции (2) CIS/ZnS КТ в толуоле. Показано разложение спектра люминесценции (2) на две гауссовы полосы с максимумами на ~ 610 nm (3) и ~ 700 nm (4), а также сумма этих полос (5).

Наличие в экспериментальных спектрах (рис. 2) плеча на длинноволновом крыле полосы люминесценции может быть вызвано наличием еще одного электронного перехода, энергия которого примерно соответствует оптическому переходу на 700 nm. Действительно, согласно литературным данным, более длинноволновая полоса может возникать в результате излучательного перехода между глубокими дефектными состояниями атомов индия и меди.

На рис. 3 представлены СЭМ-изображения слоя из МНГ (рис. 3, *a*), участок МНГ со слоем КТ на его

поверхности (рис. 3, *b*, слева) и монослоя КТ CIS/ZnS на поверхности кремниевой подложки (рис. 3, *b*, справа).

Как видно из рис. 3, *a*, пленка составлена из многослойных нанолент графена, расположенных на малом расстоянии друг от друга и характеризующихся сильным разбросом по линейным размерам. На рис. 3, *b* слева приведено увеличенное изображение участка одного МНГ с монослоем КТ CIS/ZnS , нанесенным на его поверхность методом Ленгмюра–Блоджетт. Видно, что в слое КТ имеются разрывы, вызванные, скорее всего, присутствием при формировании слоя КТ молекул стабилизатора додекантиола. Однако малый размер этих разрывов и их незначительное количество позволяют считать пленку CIS/ZnS КТ достаточно однородной.

Более детальное исследование морфологии и фотофизических свойств гибридных структур МНГ/ CIS/ZnS проводилось при помощи сканирующей люминесцентной микроскопии. На рис. 4 приведены люминесцентные изображения образца, полученного последовательным нанесением методом Ленгмюра–Блоджетт на предметное стекло микроскопа слоя МНГ и слоя CIS/ZnS КТ. В результате был сформирован образец, в котором области монослоя КТ присутствуют как на поверхности МНГ, так и на чистой поверхности стекла. Изображение участка образца в проходящем свете и его люминесцентное изображение были получены с использованием конфокального сканирующего люминесцентного микроскопа LSM701. Красный люминесцентный фон на рис. 4, *b* соответствует люминесценции CIS/ZnS КТ на поверхности предметного стекла, в то время как более темные области соответствуют люминесценции CIS/ZnS КТ в составе гибридных структур МНГ/ CIS/ZnS , в значительной степени потушенной из-за переноса энергии/заряда от КТ к МНГ.

Сравнительный анализ изображения, полученного в канале пропускания микроскопа (рис. 4, *a*), и люминесцентного изображения (рис. 4, *b*) демонстрирует отсутствие заметных разрывов микронного масштаба в слое CIS/ZnS КТ на поверхности МНГ.

Известно, что один монослой графена поглощает $\sim 2.3\%$ света в видимом диапазоне [19]. Это позволяет, оценив степень ослабления света, прошедшего через МНГ, оценить количество слоев в отдельном МНГ, варьирующееся в пределах 10–30. Анализ степени тушения люминесценции КТ в области гибридных структур с МНГ различной толщины (участки образца, где оценивалась степень тушения люминесценции, показаны на рис. 4, *b* разноцветными кружками), позволил выявить зависимость интенсивности люминесценции CIS/ZnS КТ от количества монослоев графена, представленную на рис. 5.

Согласно опубликованным работам [20], в результате переноса энергии/заряда от КТ к графену уменьшение интенсивности люминесценции широко используемых CdSe КТ, находящихся в непосредственном контакте с КТ, характеризуется экспоненциальной зависимостью от количества монослоев графена. Данные, представленные

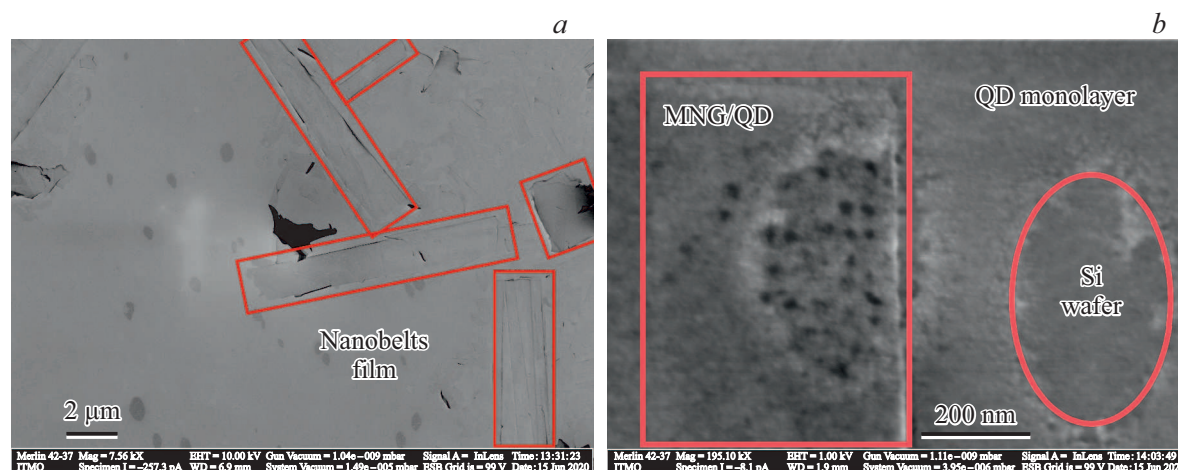


Рис. 3. Изображения со сканирующего электронного микроскопа: (а) пленка МНГ, масштабная линейка 2μm; (b) слева (прямоугольник): участок МНГ со слоем КТ на поверхности; справа (овал): монослой КТ CIS/ZnS на поверхности кремниевой подложки, масштабная линейка 200 nm.

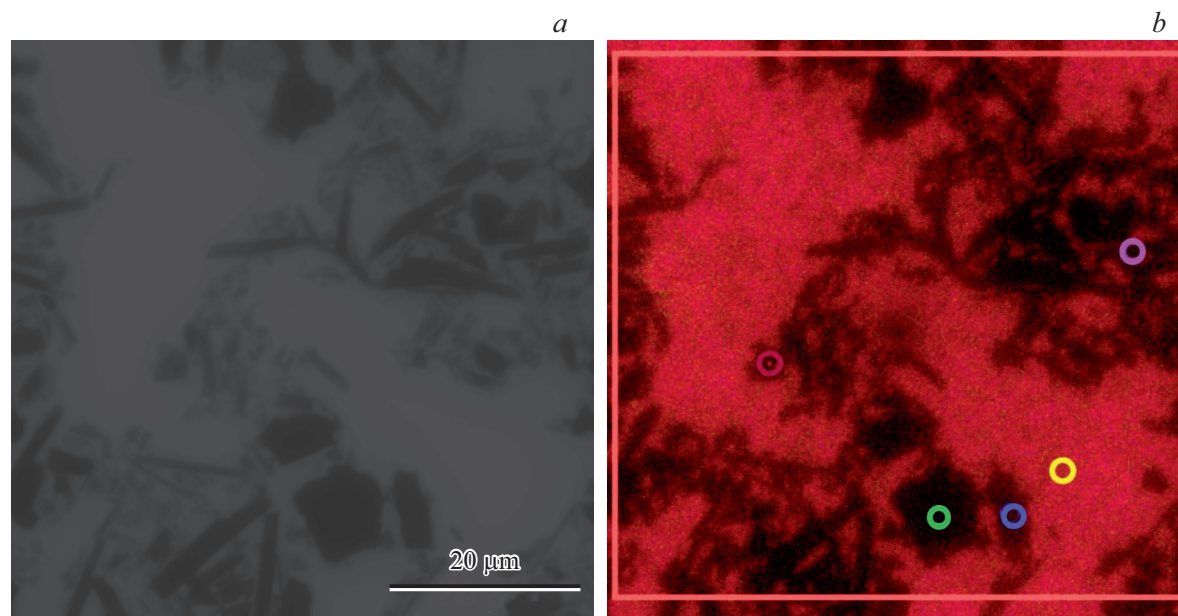


Рис. 4. (а) Изображение пленок гибридных структур МНГ/CIS/ZnS КТ на стеклянной подложке в проходящем свете. (b) Люминесцентные изображения пленок гибридных структур МНГ/CIS/ZnS КТ при возбуждении излучением 405 nm. Разноцветные кружочки показывают участки образца без МНГ и с МНГ разной толщины, для которых была оценена интенсивность люминесценции КТ. Изображения (а) и (b) сняты с одной и той же области с одинаковым пространственным разрешением. Показана масштабная линейка 20μm.

на рис. 5, показывают, что CIS/ZnS КТ, так же как и CdSe/ZnS КТ, характеризуются экспоненциальной зависимостью эффективности переноса энергии/заряда от КТ к графену от количества монослоев графена [21].

3.2. Люминесцентные свойства CIS/ZnS КТ и гибридных структур МНГ/ CIS/ZnS КТ

Основной акцент при исследовании фотостабильности и фотоиндуцированных изменений люминесцентных свойств CIS/ZnS КТ и их гибридных структур с МНГ

был сделан на анализе кинетики люминесценции КТ. Это связано с тем, что в случае монослоев или образцов сверхтонких пленок, характеризующихся низкой оптической плотностью и малыми латеральными размерами (порядка нескольких десятков микрометров), регистрация стационарных спектров электронного поглощения и люминесценции сопряжена с техническими и методологическими трудностями, что не позволяет корректно (с необходимой точностью) определять количества анализируемых поглощающих или люминесцирующих

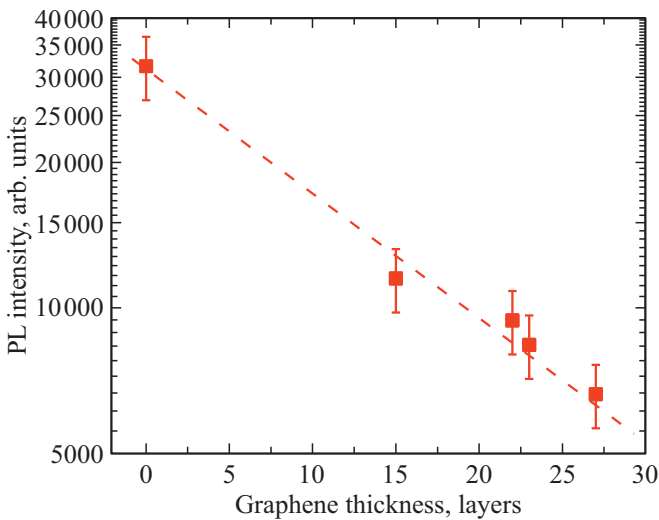


Рис. 5. Зависимость интенсивности люминесценции CIS/ZnS КТ от количества монослоев графена в МНГ.

центров. На рис. 6 приведены кривые затухания люминесценции КТ на диэлектрической подложке и в составе гибридных структур с МНГ, зарегистрированные при широкополосном детектировании полосы люминесценции.

Кривые затухания люминесценции КТ, приведенные на рис. 6, показывают, что затухание люминесценции CIS/ZnS КТ в составе гибридных структур (кривая 2) характеризуется существенно меньшими временами, чем в случае CIS/ZnS КТ, на диэлектрической подложке (кривая 1). Этот факт, а также существенное уменьшение интенсивности, показанное в табл. 1, свидетельствует о тушении люминесценции КТ и наличии эффективного канала переноса энергии/заряда от КТ к МНГ. Аппроксимация экспериментальных кривых, приведенных на рис. 6, мультиэкспоненциальной функцией (1) позволила выделить 3 основные компоненты люминесценции, характеризующиеся временами $\tau_1 \sim 20$ ns, $\tau_2 \sim 100$ ns и $\tau_3 \sim 300$ ns. В табл. 1 приведены параметры аппроксимации для CIS/ZnS КТ на диэлектрической подложке и в составе гибридных структур с МНГ.

Согласно интерпретации [15], компонента с коротким временем затухания ($\tau_1 \sim 20$ ns) соответствует дефектной люминесценции — дезактивацией энергии на поверхностных ловушечных состояниях („surface trap states“). Компонента люминесценции с временем затухания $\tau_2 \sim 100$ ns соответствует излучательному переходу между уровнем зоны проводимости и внутризонными уровнями дефектных состояний атомов меди и индия. Компонента с длительным временем затухания ($\tau_3 \sim 300$ ns) объясняется рекомбинацией донорно-акцепторной пары между глубоким дефектным состоянием атомов меди и индия. На рис. 7 приведена энергетическая диаграмма распределения излучательных состояний в CIS/ZnS КТ.

Стоит отметить, что первые две компоненты определяются двумя близко расположенными по энергии люминесцентными переходами. Это объясняет наличие только двух разрешенных между собой полос в спектре люминесценции (рис. 2).

Данные, представленные в табл. 1, демонстрируют, что при переходе от CIS/ZnS КТ, расположенных на диэлектрической подложке, к гибридным структурам с МНГ наблюдается уменьшение амплитуды сигнала в 5–20 раз в зависимости от рассматриваемой фракции. Это подтверждает наличие тушения люминесценции КТ, находящихся в составе гибридных структур с МНГ, из-за наличия эффективного канала переноса энергии/заряда от CIS/ZnS КТ к МНГ. При этом наблюдается перераспределение вклада люминесценции каждой компоненты при переходе к гибридным структурам МНГ/КТ. Это свидетельствует о разной эффективности тушения люминесценции излучательных переходов в результате взаимодействия КТ с МНГ в гибридных структурах.

3.3. Исследование фотостабильности в CIS/ZnS КТ и гибридных структур МНГ/CIS/ZnS КТ

Известна лишь одна работа, где сообщается о том, что КТ тройного состава, включая CIS и CIS/ZnS КТ, обладают невысокой фотостабильностью, вероятно, связанной с быстрой деградацией поверхности под действием внешнего облучения [22]. Проверка этого факта очень важна, особенно в свете предполагаемого использования таких КТ в качестве доноров энергии для биомедицинской сенсорики или в качестве активного слоя фотовольтаических элементов. Для проведения исследований фотостабильности CIS/ZnS КТ и гибридных структур МНГ/CIS/ZnS КТ в данной работе была применена методика оценки скорости процессов фотоиндуцированного изменения состояния поверхности КТ, предложенную ранее нашей группой для исследования фотостабильности CdSe/ZnS КТ [23]. Данная методика заключается в сравнительном исследовании процессов фотоактивации/фотодеградации КТ на диэлектрической подложке и находящихся в составе гибридных структур с МНГ и использовании оценок эффективности взаимодействия КТ со вторым компонентом гибридной структуры. Предложенная методика позволяет оценить константу скорости фотодеградации каждой фракции КТ, если известна скорость переноса энергии/заряда между компонентами структуры.

Зависимости характерных времен и амплитуд каждой из трех компонент затухания люминесценции CIS/ZnS КТ, расположенных на диэлектрической подложке, от дозы облучения приведены на рис. 8.

Данные, приведенные на рис. 8, а и 8, б, показывают, что времена и амплитуды всех компонент затухания люминесценции CIS/ZnS КТ заметно меняются с увеличе-

Таблица 1. Параметры аппроксимации кривых затухания люминесценции CIS/ZnS КТ мультиэкспоненциальной функцией

Структура	τ_1, ns	$A_1,$		τ_2, ns	$A_2,$		τ_3, ns	$A_3,$	
		counts	%		counts	%		counts	%
CIS/ZnS	21 ± 1	754 ± 16	48.6	102 ± 3	646 ± 14	41.6	321 ± 9	150 ± 10	9.7
МНГ/CIS/ZnS	6.2 ± 0.5	191 ± 7	82.9	43 ± 5	32 ± 4	13.7	208 ± 24	8 ± 1	3.4

Примечание. *Экспериментальные кривые затухания люминесценции образцов аппроксимировались согласно формуле (1).

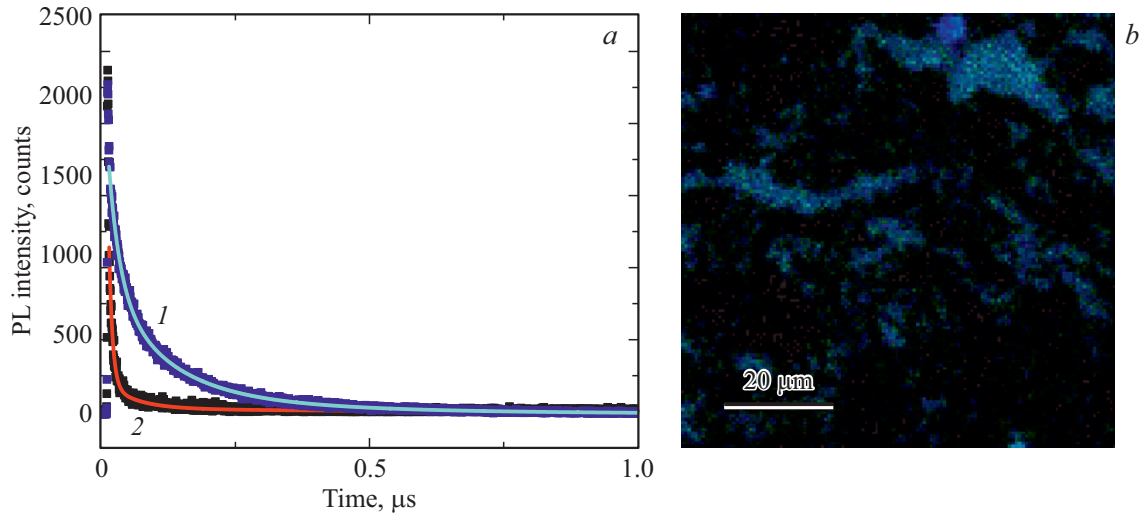


Рис. 6. (а) Кривые затухания люминесценции CIS/ZnS КТ на диэлектрической подложке (1) и в составе гибридных структур с МНГ (2). Сплошные линии — результат аппроксимации. (б) Люминесцентное изображение пленки с гибридными структурами МНГ/CIS/ZnS КТ, где светлые области КТ на диэлектрической подложке, темные области — гибридные структуры МНГ/CIS/ZnS КТ.

нием дозы облучения, указывая на фотоиндуцированное изменение состояния поверхности КТ.

На рис. 9 приведены характерные времена затухания люминесценции и амплитуды вклада фракций CIS/ZnS КТ, находящихся в составе гибридных структур с МНГ, в зависимости от дозы внешнего облучения. Данные, приведенные на рис. 9, а и 9, б, показывают, что аналогично люминесценции монослоя КТ на диэлектрической подложке люминесценция CIS/ZnS КТ в составе гибридных структур с МНГ также заметно меняется с увеличением дозы облучения.

Анализ параметров характерных времен затухания и амплитуд люминесценции для каждого излучательного перехода в КТ до и после фотооблучения позволил оценить эффективность тушения люминесценции, связанную с формированием новых каналов безызлучательной релаксации электронного возбуждения в КТ в результате фотодеструкции их поверхности:

$$Q_1^{PD} = \left| \frac{A_i \tau_i}{A_{i0} \tau_{i0}} - 1 \right| \cdot 100\%, \quad (2)$$

где A_i — концентрация КТ с характерным временем затухания люминесценции τ_i , эквивалентная амплитуде i -го компонента затухания люминесценции КТ; индекс

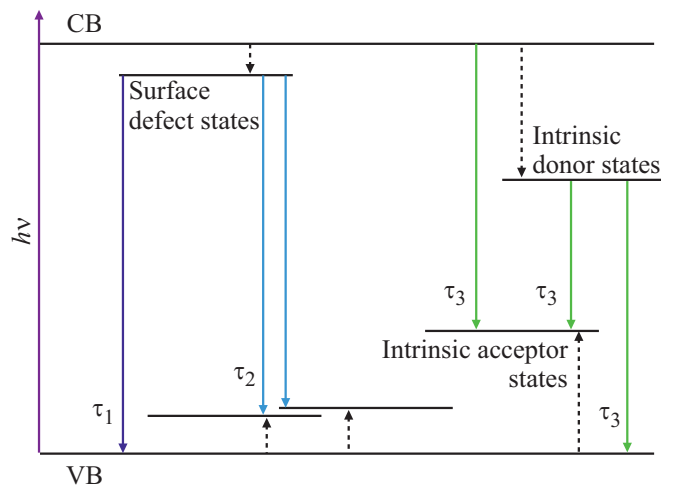


Рис. 7. Принципиальная схема возможных излучательных переходов в CIS/ZnS КТ: из зоны проводимости (CB) до поверхностных дефектов (излучательный переход с τ_1); из зоны проводимости до локализованного внутризонного состояния (излучательный переход с τ_2); рекомбинация из внутренних донорных состояний в собственные акцепторные состояния (излучательный переход с τ_3).

Таблица 2. Эффективность фотоиндуцированного тушения люминесценции CIS/ZnS КТ

Эффективность фотоиндуцированного тушения люминесценции КТ Q_i^{PD*} , %	Компонента 1 (τ_1)	Компонента 2 (τ_2)	Компонента 3 (τ_3)
На диэлектрической подложке	94.4 ± 0.5	93.2 ± 0.5	89.1 ± 0.5
В составе структур МНГ/КТ	83.4 ± 0.5	73.7 ± 0.5	74.3 ± 0.5

Примечание. * Рассчитана по формуле (2).

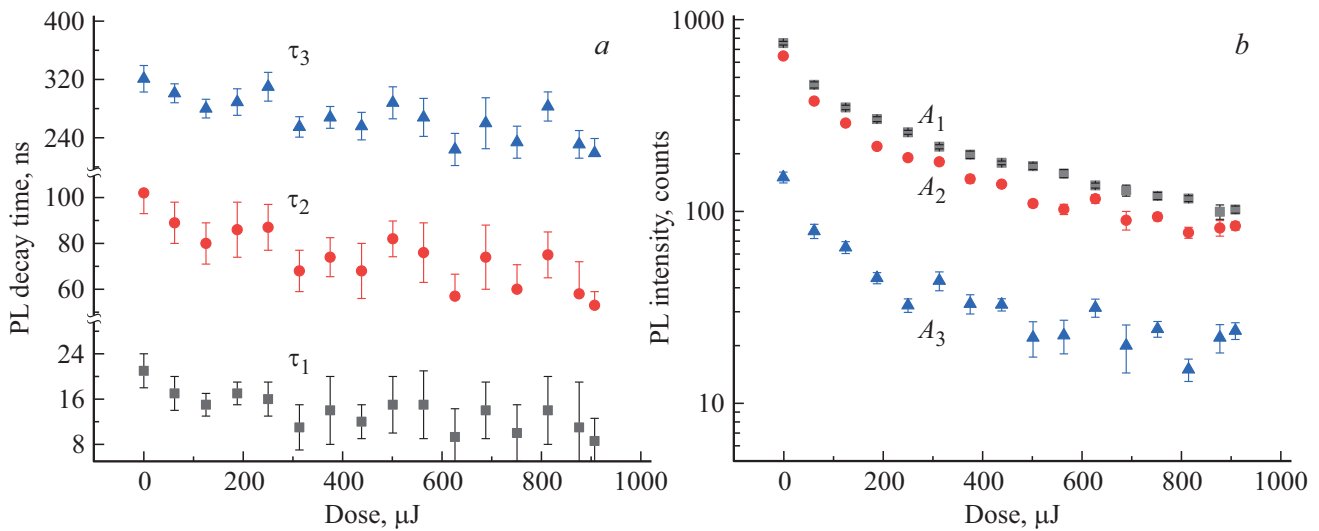


Рис. 8. Времена затухания люминесценции (a) и амплитуды интенсивности люминесценции (b) CIS/ZnS КТ, измеренные во время облучения КТ светом с длиной волны 409 nm и средней мощностью $1 \mu W$ в пятне фокусировки диаметром $\sim 50 \mu m$.

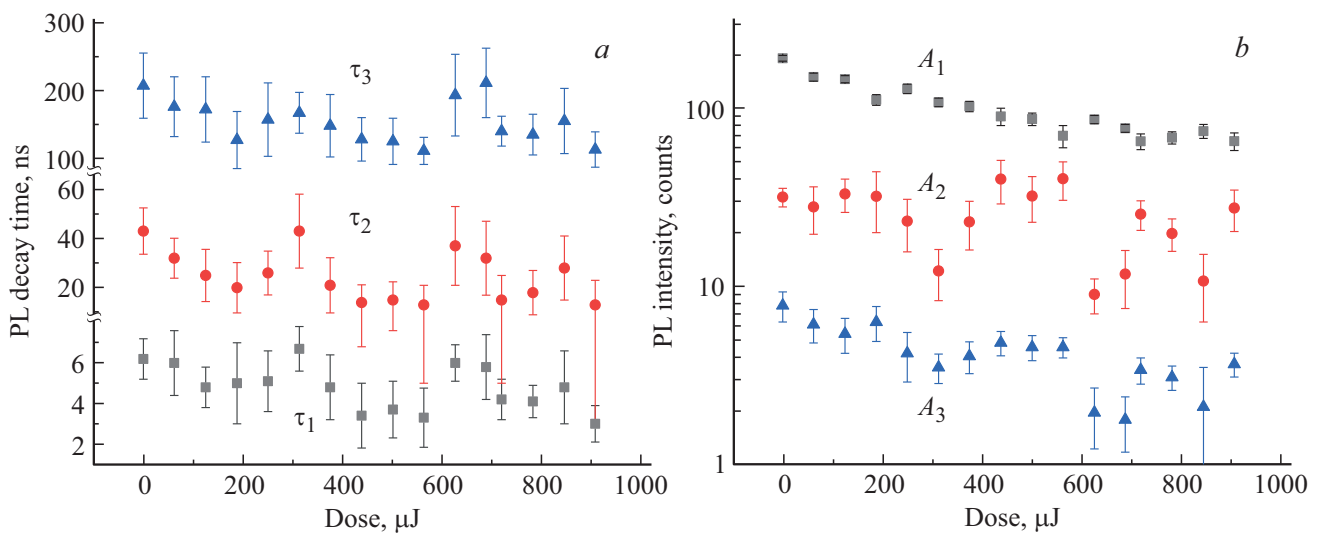


Рис. 9. Времена затухания люминесценции (a) и амплитуды интенсивности люминесценции (b) CIS/ZnS КТ в составе гибридных структур с МНГ, измеренные во время облучения КТ светом с длиной волны 409 nm и средней мощностью $1 \mu W$ в пятне фокусировки диаметром $\sim 50 \mu m$.

„0“ относится к ансамблю КТ до взаимодействия с внешним облучением.

В табл. 2 приведены оценки эффективности фотоиндуцированного тушения люминесценции для трех излучательных переходов в КТ. Для всех CIS/ZnS КТ, расположенных на диэлектрической подложке, эффективность фотоиндуцированного тушения люминесценции превысила 90%. При этом из табл. 2 видно, что при переходе от КТ на диэлектрической подложке к гибридным структурам с МНГ эффективность этого процесса уменьшается на 10–20%.

Полученные данные показывают, что при переходе от CIS/ZnS КТ на диэлектрической подложке к гибридным структурам с МНГ наблюдается снижение эффективности фотодеструкции КТ. Это свидетельствует о том, что перенос энергии/заряда от КТ на МНГ конкурирует с фотодеструкцией. Однако стоит отметить, что эффективность канала переноса энергии/заряда в гибридной структуре МНГ/CIS/ZnS на порядок ниже, чем в гибридных структурах типа МНГ/CdSe/ZnS [23,24]. Так, в работе [23], ранее опубликованной нашей группой, была произведена оценка эффективности фотоиндуцированного изменения состояния поверхности CdSe/ZnS КТ, составившая ~ 100% для CdSe/ZnS КТ на диэлектрической подложке и ~ 10% для CdSe/ZnS КТ в составе гибридных структур с МНГ. Поскольку оба типа КТ имеют одинаковую полупроводниковую оболочку ZnS и именно она подвергается фотодеструкции, можно полагать, что на поверхности обеих типов КТ происходят одни и те же фотохимические процессы, приводящие к фотодеструкции поверхности КТ. Это позволяет оценить скорость взаимодействия CIS/ZnS КТ с МНГ в составе структур, которая в данной системе составила $10^6–10^7 \text{ s}^{-1}$ в зависимости от рассматриваемого излучательного перехода CIS/ZnS КТ.

4. Выводы

В работе исследованы люминесцентные свойства CIS/ZnS КТ на диэлектрической подложке и в составе гибридных структур на основе МНГ. Показано, что CIS/ZnS КТ обладают экспоненциальной зависимостью эффективности передачи энергии/заряда от количества монослоев графена, как и CdSe/ZnS КТ. Анализ кинетики люминесценции CIS/ZnS КТ, расположенных на диэлектрической подложке и в составе гибридных структур с МНГ, позволил выделить 3 основные компоненты, отвечающие за люминесценцию КТ и характеризующихся временами затухания порядка 20, 100 и 300 ns. Продемонстрировано наличие эффективного канала переноса энергии/заряда в гибридной структуре. Анализ фотоиндуцированных процессов в КТ, расположенных на диэлектрической подложке и в составе гибридных структур с МНГ, позволил установить, что скорость взаимодействия КТ с МНГ в составе гибридных структур сопоставима со скоростью переноса энергии/заряда

на дефектные поверхностные состояния на оболочки ZnS, участвующие в ее фотодеструкции и составляет $10^6–10^7 \text{ s}^{-1}$.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Федеральной целевой программы по исследованиям и разработкам Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, грант № 14.587.21.0047 (ID RFMEFI58718X0047).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Wu P.-J., Yu J.-W., Chao H.-J., Chang J.-Y. // *Chemistry of Materials*. 2014. V. 6. N 11. P. 3485–3494.
- [2] Pan Z.X., Mora-Sero I., Shen Q., Zhang H., Li Y., Zhao K., Wang J., Zhong X.H., Bisquert J. // *J. American Chem. Soc.* 2014. V. 136. N 25. P. 9203–9210.
- [3] Chen C.W., Wu D.Y., Chan Y.C., Lin C.C., Chung P.H., Hsiao M., Liu R.S. // *J. Phys. Chem. C*. 2015. V. 119. N 5. P. 2852–2860.
- [4] Martynenko I.V., Kusic D., Weigert F., Stafford S., Donnelly F.C., Evstigneev R., Gromova Y., Baranov A.V., Kunte H.-J., Gun'ko Y.K., Resch-Genger U. // *Anal. Chem.* 2019. V. 91. P. 12661–12669.
- [5] Dai X., Zhang Z., Jin Y., Niu Y., Cao H., Liang X., Chen L., Wang J., Peng X. // *Nature*. 2014. V. 515. N 525. P. 96–99.
- [6] Akkerman Q.A., D'Innocenzo V., Accornero S., Scarpellini A., Petrozza A., Prato M., Manna L. // *Chem. Soc.* 2015. V. 37. N 32. P. 10276–10281.
- [7] Nam D.E., Song W.S., Yang H. // *J. Materials Chem.* 2011. V. 21. N 45. P. 18220–18226.
- [8] Kolny-Olesiak J., Weller H. // *ACS Appl. Materials & Interfaces*. 2013. V. 5. N 23. P. 12221–12237.
- [9] Chen C.W., Wu D.Y., Chan Y.C., Lin C.C., Chung P.H., Hsiao M., Liu R.S. // *J. Phys. Chem. C*. 2015. V. 119. N 5. P. 2852–2860.
- [10] Castro S.L., Bailey S.G., Raffaele R.P. // *Chemistry of Materials*. 2003. V. 15. P. 3142.
- [11] Nakamura H., Kato W., Uehara M. // *Chemistry of Materials*. 2006. V. 18. P. 3330–3335.
- [12] Chuang P.-H., Lin C.C., Liu R.-S. // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2014. V. 6. N 17. P. 15379–15387.
- [13] Song W.S., Yang H. // *Chem. Mater.* 2012. V. 24. № 10. P. 1961–1967.
- [14] Nguyen A.T., Gao F., Baucom D., Heyes C.D. // *J. Phys. Chem. C*. 2020. V. 124. N 19. P. 10744–10754.
- [15] Wang Z., Zhang X., Xin W., Yao D., Liu Y., Zhang L., Liu W., Zhang W., Zheng W., Yang B., Zhang H. // *Chemistry of Materials*. 2018. V. 30. N 24. P. 8939–8947.
- [16] Zasadzinski J.A., Viswanathan R., Madsen L., Garnæs J., Schwartz D.K. // *Science*. 1994. V. 263. N 5154. P. 1726.
- [17] Justo Y., Moreels I., Lambert K., Hens Z. // *Nanotechnology*. 2010. V. 21. N 29. P. 295606.

- [18] Wang X., Liang Z., Xu X., Wang N., Fang J., Wang J., Xu G. // *J. Alloys and Compounds*. 2015. V. 640. P. 134–140.
- [19] Kuzmenko A.B., van Heumen E., Carbone F., van der Marel D. // arXiv preprint arXiv:0712.0835.
- [20] Chen Z., Berciaud S., Nuckolls C., Heinz T.F., Brus L.E. // *ACS Nano*. 2010. V. 4. N 5. P. 2964–2968.
- [21] Goodfellow K.M., Chakraborty C., Sowers K., Waduge P., Wanunu M., Krauss T., Driscoll K., Vamivakas A.N. // *Appl. Phys. Lett.* 2016. V.108. N2. P.02110.
- [22] Whitham P.J., Marchioro A., Knowles K.E., Kilburn T.B., Reid P.J., Gamelin D.R. // *J. Phys. Chem. C*. 2016. V. 120. N 30. P. 17136–17142.
- [23] Reznik I., Zlatov A., Baranov M., Zakoldaev R., Veniaminov A., Moshkalev S., Orlova A. // *Nanomaterials*. 2020. V. 10. N 4. P. 714.
- [24] Gromova Y., Alaferdov A., Rackauskas S., Ermakov V., Orlova A., Maslov V., Moshkalev S., Baranov A., Fedorov A. // *J. Appl. Phys.* 2015. V. 118. N 10. P. 104305.