

ISSN 1561-8331 (Print)

ISSN 2524-2342 (Online)

УДК 544.6:544.77:539.23

<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2021-57-2-144-151>

Поступила в редакцию 15.02.2021

Received 15.02.2021

Е. Н. Анискевич¹, А. В. Радченко², М. В. Артемьев², Г. А. Рагойша², Е. А. Стрельцов¹¹Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь²Научно-исследовательский институт физико-химических проблем
Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ОПТИЧЕСКИЙ ОТКЛИК ПЛЕНОЧНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ, СФОРМИРОВАННЫХ ИЗ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК СЕЛЕНИДА КАДМИЯ

Аннотация. Исследован механизм электрохимической зарядки–разрядки пленок, полученных электрофоретическим осаждением квантовых точек (КТ) CdSe в ацетонитрильном растворе NBu₄PF₆. Пленки осаждали из коллоидных растворов КТ в нитробензоле, содержащих наночастицы с диаметром от 3,4 до 6,3 нм. Электрохимическое поведение и оптический отклик изучали методами циклической вольтамперометрии (ЦВА) и *in situ* спектроскопии поглощения в пленках, нанесенных на прозрачные проводящие стекла. В инертной атмосфере при зарядке КТ наблюдается обратимое изменение окраски (электрохромизм) за счет подавления экситонного поглощения, при котором изменение оптической плотности достигает 0,3. Путем численного моделирования ЦВА и сопоставления с экспериментальными данными было показано, что механизм электрохимического заряжения включает стадии переноса электрона с подложки на КТ, межчастичный перенос, а также захват электронов акцепторами в растворе. Введение активного акцептора электронов (O₂) в раствор приводит к подавлению электрохромизма. Эффект влияния окислителя обратим и после вытеснения кислорода из раствора аргоном позволяет повторно и многократно наблюдать электрохромизм в КТ селенида кадмия.

Ключевые слова: квантовые точки, селенид кадмия, циклическая вольтамперометрия, электрохромизм, экситонное поглощение

Для цитирования. Электрохимические свойства и оптический отклик пленочных электродов, сформированных из квантовых точек селенида кадмия / Е. Н. Анискевич [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2021. – Т. 57, № 2. – С. 144–151. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2021-57-2-144-151>

Y. M. Aniskevich¹, A. V. Radchanka², M. V. Artemyev², G. A. Ragoisha², E. A. Streltsov¹¹Belarusian State University, Minsk, Belarus²Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University, Minsk, Belarus

ELECTROCHEMICAL PROPERTIES AND OPTICAL RESPONSE OF CADMIUM SELENIDE QUANTUM DOT FILM ELECTRODES

Abstract. Electrochemical charge/discharge mechanisms in the electrophoretically deposited CdSe quantum dot (QD) film electrodes in NBu₄PF₆ acetonitrile solution have been investigated. The films were deposited from CdSe colloidal solution in nitrobenzene at variable QD size (diameter) from 3.4 to 6.3 nm onto transparent conducting glass substrates. Electrochemical behavior and optical response were characterized by cyclic voltammetry (CV) and *in situ* absorption spectroscopy. Electrochemical charging under an inert gas atmosphere results in a reversible color change (electrochromism), due to the bleach of exciton absorption with 0.3 optical density changes. The mechanism of electrochemical charging comprises electron transfer from conducting substrate to QD, interparticle transfer and also electron capturing by acceptors in solution. The introduction of a strong electron acceptor (O₂) into the solution results in a suppression of electrochromism. The influence of oxygen is rather reversible which is observed from recovered electrochromic behavior after electrolyte resaturation with argon.

Keywords: quantum dots, cadmium selenide, cyclic voltammetry, electrochromic materials, exciton absorption

For citation. Aniskevich Y. M., Radchanka A. V., Artemyev M. V., Ragoisha G. A., Streltsov E. A. Electrochemical properties and optical response of cadmium selenide quantum dot film electrodes. *Vestsi Natsyynal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2021, vol. 57, no. 2, pp. 144–151 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2021-57-2-144-151>

Введение. Квантовые точки (КТ) халькогенидов кадмия (CdS, CdSe, CdTe) интенсивно исследуются уже около 40 лет. Во многом это связано с тем, что изменение размера и формы наночастиц приводит к изменению их оптических и физико-химических свойств [1–4]. Дискретная структура энергетических уровней в КТ позволяет наблюдать ряд оптических эффектов, отсутствующих в объемных полупроводниках.

Несмотря на широкий интерес к данным объектам, выражающийся в большом числе ежегодных публикаций, имеется ряд интересных нерешенных научных и практических задач. Одним из таких научных направлений, является электрохимическое заряджение пленок, образованных КТ, которые используются в виде электродов в растворах электролитов. Суть его состоит в том, что в среде индифферентного электролита и термодинамически устойчивого растворителя можно инжектировать электроны из внешней цепи на энергетические уровни КТ, с временем удерживания до десятков секунд и минут [5]. При заполнении электронами низших вакантных энергетических уровней КТ происходит подавление экситонных оптических переходов и увеличение электрической проводимости пленок [6–9]. При этом отрицательный заряд электронов, перешедших в КТ, компенсируется адсорбцией или интеркаляцией катионов из раствора электролита [9–11].

Электрохимическое заряджение тонкопленочного электрода происходит при его катодной поляризации. Для того чтобы электроны накапливались в пленке, необходимо предотвратить процесс их захвата как молекулами растворителя, так и растворенных веществ. В водных растворах электрохимическое заряджение КТ не происходит, так как вода обладает малым интервалом потенциалов термодинамической устойчивости (1,23 В). Это приводит к выделению молекулярного водорода при катодной поляризации электрода. Кроме того, катодная поляризация в водных растворах приводит к необратимому восстановительному разложению наночастиц полупроводника с участием протонов. С учетом сказанного выше вместо воды для электрохимического заряджения используют растворы на основе апротонных органических растворителей [9, 10].

В данной работе для электрохимического заряджения пленок, образованных КТ CdSe использовался метод циклической вольтамперометрии (ЦВА). В задачи исследования входило выяснение механизма процесса заряджения КТ, осуществление численного моделирования кривых ЦВА, а также выяснение роли акцепторов электронов (O_2) на кинетику и обратимость процесса. Понимание роли акцепторов в заряджении квантовых точек носит не только фундаментальный характер, но и определяет потенциальное применение пленок КТ как электрохромных материалов. Увеличение стабильности и времени жизни заряженного состояния КТ позволит создавать долговременные электрохромные экраны или панели с регулируемым светопропусканием (так называемые «умные окна»), систем записи информации с оптическим считыванием, ТВ экранов нового поколения. В качестве окислителя в работе использовали молекулярный кислород воздуха, поскольку он может адсорбироваться на поверхности КТ при формировании пленки, а также при проведении электрохимических измерений.

Методика эксперимента. Квантовые точки синтезировали по методу, описанному в [12]. После синтеза, КТ очищали переосаждением от избытка органических примесей и обрабатывали в растворе лауриновой кислоты ($C_{11}H_{23}COOH$) в хлороформе для формирования поверхностного монослоя лиганда-стабилизатора коллоидных наночастиц. Пленки КТ CdSe получали методом электрофоретического осаждения коллоидных частиц из нитробензола при напряжении между электродами 500 В [13, 15, 16]. Осаждение КТ проводили на стекло, покрытое проводящей пленкой SnO_2 . Время осаждения составляло 5 мин, а толщину осажденных пленок варьировали в диапазоне 150–300 нм. Внешний вид пленок, а также данные электронной микроскопии свидетельствовали о равномерном покрытии подложки и отсутствии макродефектов (трещин, пустот). Для формирования пленок использовали КТ CdSe с диаметром ядра в интервале 3,4–6,3 нм.

Циклическую вольтамперометрию (ЦВА) и спектроэлектрохимические измерения проводили в 0,1 М растворе NBu_4PF_6 в ацетонитриле. В качестве вспомогательного электрода использовали Pt-фольгу, а в качестве электрода сравнения – Ag-проволоку (псевдоэлектрод сравнения). Запись ЦВА осуществляли с помощью потенциостата Metrohm Autolab PGSTAT 204. Спектры поглощения записывали на спектрофотометре HR-2000+ (Ocean Optics). Моделирование ЦВА проводили методом конечных разностей с использованием программы Microsoft Excel.

Результаты и их обсуждение. Поляризацию CdSe-электродов проводили от стационарного потенциала погружения до потенциала –1,6 В, после чего электрод поляризовали в анодную область (рис. 1). Анализ кривых ЦВА показывает, что их форма сильно зависит от скорости разветки потенциала. При относительно невысоких скоростях (0,1 В/с) доминирует катодный ток,

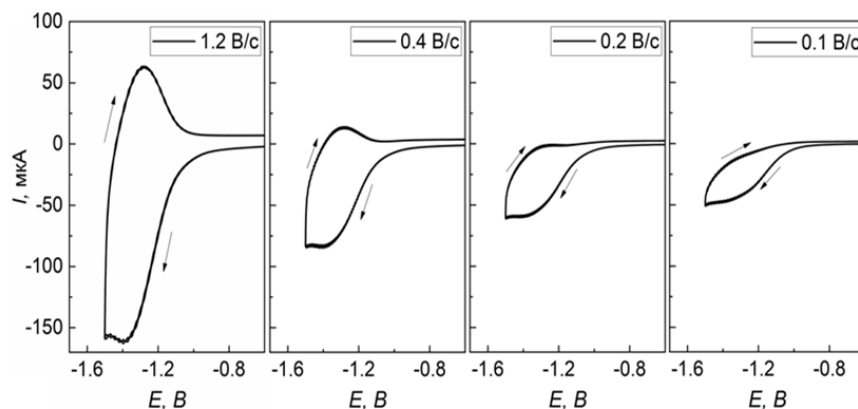


Рис. 1. ЦВА для пленок CdSe, образованных КТ с диаметром 4,5 нм при различных скоростях развертки электродного потенциала. Направление сканирования в цикле указано стрелками

Fig. 1. CVs of 4.5 nm CdSe QD film electrode at different scan rates. The arrows indicate scan direction

в то время как при высоких скоростях (1,2 В/с) на кривой отчетливо проявляется анодный пик тока. Соотношение площади катодного пика к площади анодного пика растет с уменьшением скорости развертки. Заряд (пропорциональный площади пика тока) определяется емкостью КТ и показывает количество электронов, поступающих в полупроводник и удаляющихся из него (анодный ток) при изменении направления скана потенциала. Уменьшение величины анодного тока по сравнению с катодным свидетельствует о частичном необратимом захвате электронов из CdSe акцепторами различной природы.

Величина тока анодного пика линейно зависит от скорости развертки потенциала (рис. 2). Полученная зависимость указывает на отсутствие диффузионных ограничений в изучаемом диапазоне скоростей развертки потенциала и аналогична таковой для поверхностно-лимитированных электрохимических реакций.

Величина скорости развертки, при которой ток анодного пика выходит на ноль (пересечение прямой с осью абсцисс, рис. 2), растет с уменьшением диаметра частиц. Данная закономерность соответствует возрастанию скорости необратимого захвата электронов акцепторами в растворе и связана с увеличением энергии низшего электронного уровня ($1S_0$) CdSe КТ [14].

Как отмечалось выше, процесс катодного заряжения КТ связан с заполнением свободных энергетических уровней полупроводника инжектированными электронами. Анодный процесс

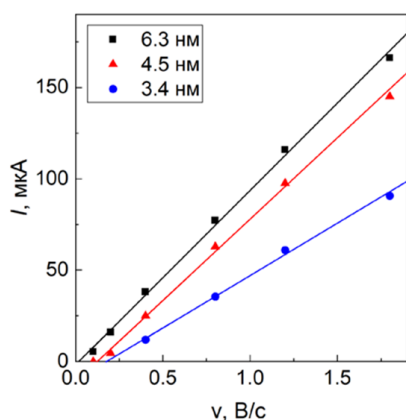
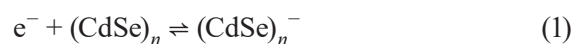


Рис. 2. Зависимость величины тока анодного пика от скорости развертки электродного потенциала для КТ CdSe различного диаметра

Fig. 2. Anodic peak current vs. potential scan rate for different CdSe QD diameter

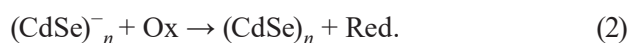
связан с обратным переносом – переходом электронов из КТ в проводящую подложку. Таким образом, процесс электрохимического обратимого заряда-разряда КТ при регистрации ЦВА может быть представлен уравнением:



где $(\text{CdSe})_n$ обозначает квантовую точку в исходном состоянии, а $(\text{CdSe})_n^-$ – в заряженном состоянии.

Процесс заряжения КТ CdSe существенно влияет на их оптические свойства: при потенциале $-1,6$ В исчезает характерный экситонный пик в спектре поглощения (рис. 3). После разрядки электрода вид спектра поглощения восстанавливается (кривые 0 В). Заряжение-разряд КТ в описанных условиях может повторяться многократно без их разрушения.

Необратимость процесса заряжения-разряда КТ CdSe (1) связана с захватом инжектированных электронов частицами окислителя (Ox) на поверхности КТ (химическая стадия):



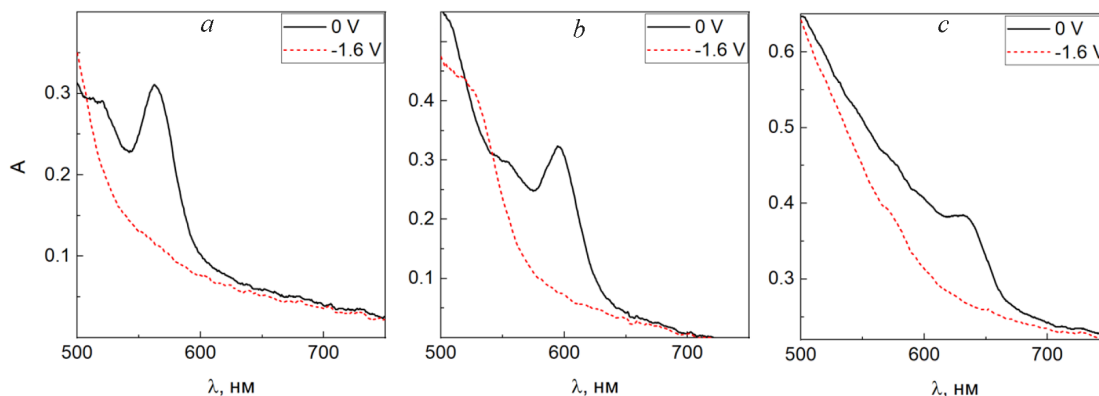


Рис. 3. Спектры поглощения пленок КТ CdSe на поверхности прозрачного проводящего SnO₂-электрода при их катодной поляризации; диаметр КТ: 3,4 нм (а), 4,5 нм (b) и 6,3 нм (с)

Fig. 3. Absorption spectra of CdSe QD films on FTO substrate at different potentials. *a* – 3.4 nm, *b* – 4.5 nm, *c* – 6.3 nm

Как показывает анализ ЦВА (рис. 1) и линейная зависимость анодного тока от скорости развертки потенциала (рис. 2), захват электронов акцепторами доминирует при низких скоростях развертки потенциала электрода, в то время как при высоких скоростях развертки большая часть электронов успевает вернуться в проводящую подложку.

Таким образом, в рассматриваемом случае можно выделить две основные стадии процесса заряжения-разряда – электрохимическую и химическую. В соответствии с принятым в электрохимии обозначением процессов такой механизм (1)–(2) электрохимического заряжения КТ можно обозначить EC_{cat} , где буква *E* соответствует переносу электрона (electrochemical), в то время как буква *C* – химической стадии (chemical). В процессе электрохимических измерений мы не наблюдали химической деградации КТ CdSe даже в ходе многократной циклической поляризации (до 100 циклов и более). Поэтому правомерно утверждать, что реакция (2) после заряжения квантовых точек происходит с сохранением исходной структуры квантовой точки, по крайней мере ее ядра. Протекающую стадию можно называть «каталитической», отразив это индексом «cat».

Для численного моделирования процесса заряжения-разряда на стадии (1) использовали уравнение кинетики Батлера–Фольмера:

$$v^{\rightarrow} = k_1 \Gamma_{\text{КТ}} \Theta(\text{CdSe})_n \exp\left(\frac{-\alpha(E - E^\circ)F}{RT}\right), \quad (3)$$

$$v = k_1 \Gamma_{\text{КТ}} [1 - \Theta(\text{CdSe})_n] \exp\left(\frac{(1 - \alpha)(E - E^\circ)F}{RT}\right), \quad (4)$$

где v^{\rightarrow} – скорость прямой реакции (1), моль·см⁻²·с⁻¹; v^{\leftarrow} – скорость обратной реакции (1), моль·см⁻²·с⁻¹; $\Gamma_{\text{КТ}}$ – поверхностная концентрация КТ, моль·см⁻²; k_1 – константа скорости реакции (1), с⁻¹; α – коэффициент переноса; E – потенциал электрода, В; E° – стандартный потенциал пары (CdSe)_n/(CdSe)_n⁻, В. Так как в реакции принимают участие не частицы в растворе, а квантовые точки в пленке, то вместо параметров концентрации использовали величины долей частиц в пленке Θ для исходного и заряженного состояний (1), изменявшихся от 0 до 1, при этом $\Theta(\text{CdSe})_n = 1 - \Theta(\text{CdSe})_n^-$.

Скорость химической стадии (2) выражали уравнением:

$$v_2 = k_2 \Gamma_{\text{КТ}} C_{\text{Ox}} [1 - \Theta(\text{CdSe})_n], \quad (5)$$

где k_2 – константа скорости реакции (2), см³·моль⁻¹·с⁻¹; C_{Ox} – концентрация акцепторов, моль·см⁻³. При этом считали, что C_{Ox} не изменяется в ходе эксперимента.

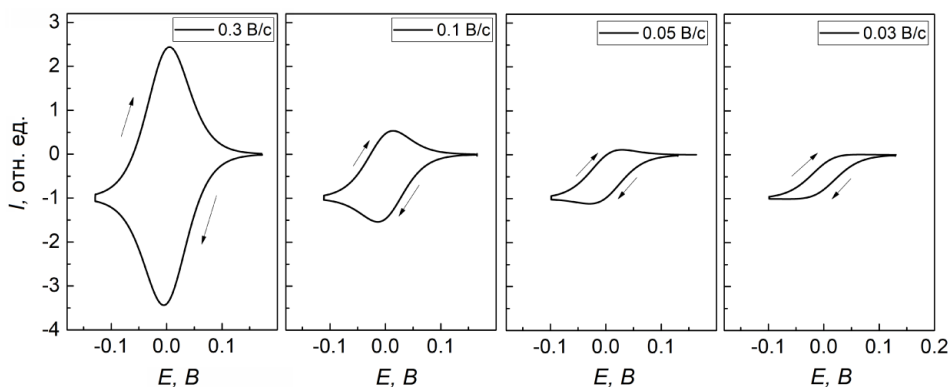


Рис. 4. Численное моделирование ЦВА для различных скоростей развертки электродного потенциала (пояснения в тексте)

Fig. 4. Simulated CVs at different scan rates. Details presented in the article text

Далее исходя из уравнений (3)–(5), выстраивали материальный баланс для доли заряженных частиц $(\text{CdSe})_n^-$ и доли исходных частиц $(\text{CdSe})_n$ для каждого момента времени и потенциала рассчитывали изменение этих долей, а также скоростей (3)–(5).

Выражение для тока записывалось как:

$$I = -zFA(v^{\rightarrow} - v^{\leftarrow}), \quad (6)$$

где A – площадь поверхности электрода, см^2 ; z – число электронов, инжектируемое в одну квантовую точку; F – постоянная Фарадея, $\text{Кл}\cdot\text{моль}^{-1}$.

В ходе моделирования использовали следующие значения параметров: $E^{\circ} = 0$; $k_1 = 300$; $z = A = \Gamma_{\text{КТ}} = C_{\text{ОХ}} = 1$; k_2 варьировали; $T = 298$; $\alpha = 0,5$; $F = 96485$; $A = 1$; $R = 8,314$. Скорость развертки потенциала варьировали. Исходные (граничные) условия для расчета были следующими: $E = 0,15$ В, $\Theta(\text{CdSe})_n = 1$, $\Theta(\text{CdSe})_n^- = 0$. Для параметров A , $\Gamma_{\text{КТ}}$, $C_{\text{ОХ}}$, k_1 , k_2 использовали относительные величины, удобные для моделирования. Также для удобства значения тока в модельных данных будут приведены в относительных единицах.

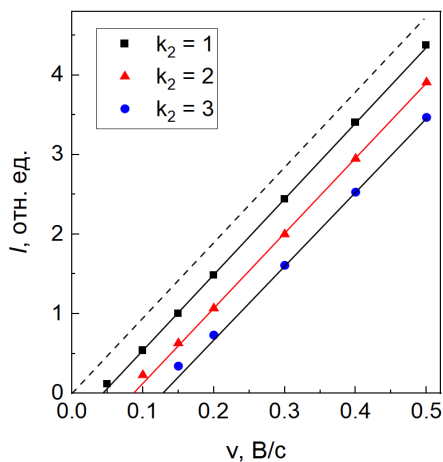


Рис. 5. Модельные зависимости тока анодного пика от скорости развертки для электрохимической системы с последовательными электрохимической и химической стадиями при варьировании величины константы скорости химической реакции (k_2). Штриховая линия соответствует случаю отсутствия химической стадии

Fig. 5. Simulated current-scan rate dependencies for anodic peak current of a process with successive electrochemical and chemical reaction. Chemical reaction rate constant (k_2) varied. The dashed line corresponds to the absence of a chemical stage

Результаты численного моделирования ЦВА, а также зависимость величины пика анодного тока от потенциала представлены на рис. 4–5. Следует отметить, что они достаточно хорошо согласуются с экспериментальными зависимостями, представленными на рис. 1 и 2 соответственно, а также указывают на значительную роль химической стадии в процессе зарядки КТ. Уменьшение скорости развертки (рис. 4) приводит к уменьшению и к последующему исчезновению анодного пика, а также уменьшению соотношения площадей анодного и катодного пиков, как и в случае экспериментальной вольтамперометрии пленок (рис. 1).

Увеличение константы скорости химической реакции (рис. 5) приводит к сдвигу прямых зависимостей ток–скорость развертки вправо, что соответствует уменьшению анодного тока при той же скорости развертки, а следовательно, и уменьшению временной стабильности заряженного состояния КТ. Это происходит за счет переноса электронов на акцептор в растворе. Таким образом, увеличение скорости химической реакции (2) в моделировании описывает эффект уменьшения размера частиц в эксперименте.

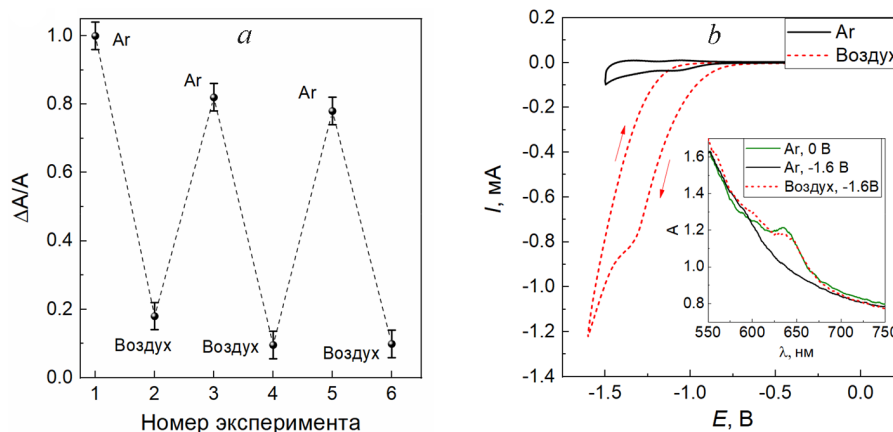


Рис. 6. Зависимость относительного изменения оптической плотности при $\lambda = 630$ нм пленки КТ CdSe от периодической продувки раствора воздухом и аргоном; $E = -1,6$ В (a). ЦВА пленки КТ CdSe на поверхности электрода в растворе, насыщенном аргоном и воздухом (b). Пленка образована КТ с диаметром 6,3 нм, скорость развертки потенциала 0,1 В/с; вставка показывает *in-situ* спектры поглощения пленки в эксперименте с аргоном и кислородом при разных потенциалах

Fig. 6. Relative bleach of CdSe QD film electrode absorption at 630 nm wavelength under periodic electrolyte saturation with argon and air at -1.6 V (a). CVs of CdSe QD electrode in argon and air-saturated solution under different potentials (b). QD diameter 6.3 nm, potential scan rate 0.1 V/s; inset shows the *in-situ* absorption spectra of the film in the experiment with argon and oxygen at different potentials

Как отмечалось выше, в реальном эксперименте акцептором инжектированных электронов в КТ, часто выступает молекулярный кислород. Поэтому в работе было проведено исследование его влияния как на оптические свойства пленки КТ, так и вид ЦВА. Следует отметить, что электрохромизм в присутствии кислорода практически не проявляется. Об этом свидетельствует значительное уменьшение оптической плотности пленки CdSe при периодическом барботировании через раствор аргона или воздуха (рис. 6, a). Данный эффект можно объяснить тем, что кислород вблизи поверхности КТ активно захватывает электроны, которые переносятся на КТ CdSe из внешней цепи. Следует отметить, что эффект влияния окислителя обратим, так как после многократного продува ячейки аргоном можно повторно наблюдать подавление оптических переходов. Пленка КТ на поверхности электрода при этом не разрушается, хотя величина относительного изменения поглощения незначительно уменьшается по сравнению с первым циклом. Это, вероятно, связано с частичным окислением поверхности CdSe. Можно надеяться, что использование КТ CdSe с оболочкой из более широкозонного и более устойчивого к окислению полупроводника (например, CdS или ZnS) позволит избежать необратимого воздействия кислорода.

На рис. 6, b представлены ЦВА пленок CdSe в электролите, насыщенном аргоном, а также в электролите, содержащем кислород. Основные отличия поляризационных кривых заключаются в следующем. Во-первых, в растворе, содержащем кислород, наблюдается резкий рост катодного тока при потенциалах, меньших $-1,0$ В. Во-вторых, полностью исчезает анодный ток при анодном скане потенциала электрода. Эти два факта указывают на то, что процесс восстановления молекулярного кислорода становится доминирующим. Квантовые точки CdSe в данном случае выступают в роли активных переносчиков электронов от проводящей подложки (т. е., по сути, являются электрокатализаторами). В растворе, насыщенном кислородом, практически не наблюдается изменения спектра поглощения образца, которое проявляется при зарядке частиц в инертной атмосфере аргона.

Заключение. Исследовано электрохимическое зарядение CdSe КТ пленок, полученных электрофоретическим осаждением квантовых точек на прозрачные проводящие подложки. Пленки осаждались из коллоидных растворов в нитробензоле, содержащих КТ CdSe с различным диаметром от 3,4 до 6,3 нм. На циклических вольтамперограммах обратимое зарядение-разряд КТ проявляется в виде катодных и анодных пиков тока и сопровождается изменением оптического поглощения пленок (наблюдается полное гашение первого экситона, изменение оптической плотности достигает 0,3).

Пики тока на ЦВА хорошо разрешаются при высоких скоростях (до 1,2 В/с) развертки потенциала электрода и практически исчезают при относительно низких скоростях (0,1 В/с), а также смещаются в область более положительных потенциалов с ростом размеров частиц. Подавление анодного пика на низких скоростях обусловлено химической стадией с участием инжектированного электрона.

Численное моделирование циклических вольтамперограмм в рамках механизма EC_{cat} (последовательно протекающие электрохимическая и химическая каталитическая стадии) позволило объяснить сильную зависимость токов от скорости развертки потенциала, а также наличия в растворе акцептора электронов. В качестве последнего в работе использовали молекулярный кислород. В эксперименте с молекулярным кислородом практически полностью подавляется электрохромный эффект, поскольку КТ CdSe перестают «накапливать» электроны по всей пленке (а следовательно, продолжают поглощать свет), выступая в роли переносчиков заряда (электрокатализаторов) для восстановления кислорода.

Полученные результаты указывают на то, что для практического использования процессов электрохимического заряжения-разряда КТ полупроводников необходимо тщательно удалять кислород или иные акцепторы электронов из раствора, а также разрабатывать пути подавления реакций КТ с такими акцепторами. В то же время существенным положительным моментом является то обстоятельство, что после многократной замены инертного газа (аргона) на кислород можно повторно наблюдать гашение экситонного поглощения. Данный эффект имеет самостоятельное значение и интересен в связи с возможностью его использования для разработки электрохромного сенсора на молекулярный кислород.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект № X20-037).

Acknowledgements. This work has been performed with a financial support of the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (Project № X20-037).

Список использованных источников

1. Rogach, A. (ed.). *Semiconductor Nanocrystal Quantum Dots. Synthesis, Assembly, Spectroscopy and Applications* / A. Rogach (ed.). – Wien: Springer-Verlag, 2008. – 372 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-211-75237-1>
2. Quantum dots and their multimodal applications: A review / D. Bera [et al.] // *Materials* – 2010. – Vol. 3, N 4. – P. 2260–2345. <https://doi.org/10.3390/ma3042260>
3. Gaponenko, S. V. *Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals* / S. V. Gaponenko. – Cambridge University Press, 1998. – 245 p. <https://doi.org/10.1017/cbo9780511524141>
4. Klimov, V. *Nanocrystal Quantum Dots* / V. Klimov. – Boca Raton: CRC Press, 2010. – 646 p. <https://doi.org/10.1201/9781420079272>
5. On the Stability of Permanent Electrochemical Doping of Quantum Dot, Fullerene, and Conductive Polymer Films in Frozen Electrolytes for Use in Semiconductor Devices / S. Gudjonsdottir [et al.] // *ACS Appl. Nano Mater.* – 2019. – Vol. 2, N 8. – P. 4900–4909. <https://doi.org/10.1021/acsanm.9b00863>
6. Wang, C. Electrochromic nanocrystal quantum dots / C. Wang, M. Shim, P. Guyot-Sionnest // *Science*. – 2001. – Vol. 291, N 5512. – P. 2390–2392. <https://doi.org/10.1126/science.291.5512.2390>
7. Wang, C. Electrochromic semiconductor nanocrystal films / C. Wang, M. Shim, P. Guyot-Sionnest // *Appl. Phys. Lett.* – 2002. – Vol. 80, N 1. – P. 4–6. <https://doi.org/10.1063/1.1430852>
8. Guyot-Sionnest, P. Fast voltammetric and electrochromic response of semiconductor nanocrystal thin films / P. Guyot-Sionnest, C. Wang // *J. Phys. Chem. B*. – 2003. – Vol. 107, N 30. – P. 7355–7359. <https://doi.org/10.1021/jp0275084>
9. Guyot-Sionnest, P. Charging colloidal quantum dots by electrochemistry / P. Guyot-Sionnest // *Microchim. Acta*. – 2008. – Vol. 160, N 3. – P. 309–314. <https://doi.org/10.1007/s00604-007-0787-y>
10. Electrochemical charging of CdSe quantum dot films: Dependence on void size and counterion proximity / S. C. Boehme [et al.] // *ACS Nano*. – 2013. – Vol. 7, N 3. – P. 2500–2508. <https://doi.org/10.1021/nn3058455>
11. Electrochemical Charging of CdSe Quantum Dots: Effects of Adsorption versus Intercalation / A. Puntambekar [et al.] // *ACS Nano*. – 2016. – Vol. 10, N 12. – P. 10988–10999. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.6b05779>
12. High quality synthesis of monodisperse zinc-blende CdSe and CdSe/ZnS nanocrystals with a phosphine-free method / H. Shen [et al.] // *CrystEngComm*. – 2009. – Vol. 11, N 8. – P. 1733. <https://doi.org/10.1039/b909063k>
13. Underpotential Deposition of Cadmium on Colloidal CdSe Quantum Dots: Effect of Particle Size and Surface Ligands / Y. Anishevich [et al.] // *J. Phys. Chem. C*. – 2019. – Vol. 123, N 1. – P. 931–939. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b10318>
14. Robel, I. Size-dependent electron injection from excited CdSe quantum dots into TiO₂ nanoparticles / I. Robel, M. Kuno, P. V. Kamat // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – Vol. 129, N 14. – P. 4136–4137. <https://doi.org/10.1021/ja070099a>
15. CdSe quantum dots, nanorods and nanoplatelets from their colloidal solutions in nitrobenzene / B. V. Ronishenko [et al.] // *Вестник БГУ. Сер. 2. Химия. Биология. География*. – 2016. – № 2. – С. 3–11.
16. Photocurrent Switching on Electrophoretic CdSe QD Electrodes with Different Ligands / Y. Anishevich [et al.] // *Int. J. Nanosci.* – 2019. – Vol. 18, N 3–4. – P. 1–4. <https://doi.org/10.1142/s0219581x19400532>

References

1. Rogach A. (ed.). *Semiconductor Nanocrystal Quantum Dots. Synthesis, Assembly, Spectroscopy and Applications*. Wien, Springer-Verlag, 2008. 372 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-211-75237-1>
2. Bera D., Qian L., Tseng T.-K., Holloway P. H. Quantum dots and their multimodal applications: A review. *Materials*, 2010, vol. 3, no. 4, pp. 2260–2345. <https://doi.org/10.3390/ma3042260>
3. Gaponenko S. V. *Optical Properties of Semiconductor Nanocrystal*. Cambridge University Press, 1998. 245 p. <https://doi.org/10.1017/cbo9780511524141>
4. Klimov V. *Nanocrystal Quantum Dots*. Boca Raton: CRC Press, 2010. 646 p. <https://doi.org/10.1201/9781420079272>
5. Gudjonsdottir S., van der Stam W., Koopman C., Kwakkenbos B., Evers W. H., Houtepen A. J. On the Stability of Permanent Electrochemical Doping of Quantum Dot, Fullerene, and Conductive Polymer Films in Frozen Electrolytes for Use in Semiconductor Devices. *ACS Appl. Nano Mater.*, 2019, vol. 2, no. 8, pp. 4900–4909. <https://doi.org/10.1021/acsanm.9b00863>
6. Wang C., Shim M., Guyot-Sionnest P. Electrochromic nanocrystal quantum dots. *Science*, 2001, vol. 291, no. 5512, pp. 2390–2392. <https://doi.org/10.1126/science.291.5512.2390>
7. Wang C., Shim M., Guyot-Sionnest P. Electrochromic semiconductor nanocrystal films. *Applied Physics Letters*, 2002, vol. 80, no. 1, pp. 4–6. <https://doi.org/10.1063/1.1430852>
8. Guyot-Sionnest P., Wang, C. Fast voltammetric and electrochromic response of semiconductor nanocrystal thin films. *Journal of Physical Chemistry B*, 2003, vol. 107, no. 30, pp. 7355–7359. <https://doi.org/10.1021/jp0275084>
9. Guyot-Sionnest P. Charging colloidal quantum dots by electrochemistry. *Microchimica Acta*, 2008, vol. 160, no. 3, pp. 309–314. <https://doi.org/10.1007/s00604-007-0787-y>
10. Boehme S. C., Wang H., Siebbeles L. D. A., Vanmaekelbergh D., Houtepen A. J. Electrochemical charging of CdSe quantum dot films: Dependence on void size and counterion proximity. *ACS Nano*, 2013, vol. 7, no. 3, pp. 2500–2508. <https://doi.org/10.1021/nn3058455>
11. Puntambekar A., Qi Wang, Miller L., Smieszek N., Chakrapani V. Electrochemical Charging of CdSe Quantum Dots: Effects of Adsorption versus Intercalation. *ACS Nano*, 2016, vol. 10, no. 12, pp. 10988–10999. <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b05779>
12. Shen H., Wang H., Tang Z., Zhong Niu J., Lou S., Du Z., Li L. S. High quality synthesis of monodisperse zinc-blende CdSe and CdSe/ZnS nanocrystals with a phosphine-free method. *CrystEngComm*, 2009, vol. 11, no. 8, pp. 1733. <https://doi.org/10.1039/b909063k>
13. Aniskevich Y., Antanovich A., Prudnikau A., Artemyev M. V., Mazanik A. V., Ragoisha G., Streltsov E. A. Underpotential Deposition of Cadmium on Colloidal CdSe Quantum Dots: Effect of Particle Size and Surface Ligands. *Journal of Physical Chemistry C*, 2019, vol. 123, no. 1, pp. 931–939. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b10318>
14. Robel I., Kuno M., Kamat P. V. Size-dependent electron injection from excited CdSe quantum dots into TiO₂ nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, vol. 129, no. 14, pp. 4136–4137. <https://doi.org/10.1021/ja070099a>
15. Ronishenko B. V., Antanovich A. V., Prudnikov A. V., Fedosyuk A. A., Berku N. B., Molinari M., Artem'ev M. V. CdSe quantum dots, nanorods and nanoplatelets from their colloidal solutions in nitrobenzene. *Vestnik BGU. Seriya 2, Khimiya. Biologiya. Geografiya*, 2016, no. 2, pp. 3–11 (in Russian).
16. Aniskevich Y., Malashchonak M., Antanovich A., Prudnikau A., Ragoisha G., Streltsov E. Photocurrent Switching on Electrophoretic CdSe QD Electrodes with Different Ligands. *International Journal of Nanoscience*, 2019, vol. 18, no. 3–4, pp. 1–4. <https://doi.org/10.1142/s0219581x19400532>

Информация об авторах

Анискевич Евгений Николаевич – мл. науч. сотрудник. Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 14, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: aniskevich.y.m@gmail.com

Радченко Александра Валерьевна – мл. науч. сотрудник. НИИ физико-химических проблем Белгосуниверситета (ул. Ленинградская, 14, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: aleksandrardchenko10@gmail.com

Артёмьев Михаил Валентинович – д-р хим. наук, зав. лаб. нанохимии. НИИ физико-химических проблем Белгосуниверситета (ул. Ленинградская, 14, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: m_artemyev@yahoo.com

Рагойша Геннадий Антонович – канд. хим. наук, вед. науч. сотрудник. НИИ физико-химических проблем Белгосуниверситета (ул. Ленинградская, 14, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: ragoishag@bsu.by

Стрельцов Евгений Анатольевич – д-р хим. наук, зав. кафедрой электрохимии. Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 14, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: streltea@bsu.by

Information about the authors

Yauhen M. Aniskevich – Junior Researcher. Belarusian State University (14, Leningradskaya str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: aniskevich.y.m@gmail.com

Aliaksandra V. Radchanka – Junior Researcher. Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University (14, Leningradskaya str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: aleksandrardchenko10@gmail.com

Mikhail V. Artemyev – D. Sc. (Chemistry), Head of the Nanochemistry Laboratory. Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University (14, Leningradskaya str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: m_artemyev@yahoo.com

Genady A. Ragoisha – Ph. D. (Chemistry), Leading Researcher. Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University (14, Leningradskaya str., 220006, Minsk, Belarus). E-mail: ragoishag@bsu.by

Eugene A. Streltsov – D. Sc. (Chemistry), Head of the Electrochemistry Department. Belarusian State University (14, Leningradskaya str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: streltea@bsu.by