

07:09

Влияние длины молекул поверхностных лигандов на оптические свойства и фотопроводимость конденсатов квантовых точек PbS

© М.А. Звайгзне¹, А.Е. Александров¹, П.С. Самохвалов¹,
И.Л. Мартынов¹, Д.А. Лыпенко², А.Р. Тамеев²,
В.Р. Никитенко¹, А.А. Чистяков¹

¹ Национальный исследовательский ядерный университет „МИФИ“,
Москва

² Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Москва

E-mail: mariazvaigzne@gmail.com

Поступило в Редакцию 26 апреля 2017 г.

Исследовано влияние лигандов — органических молекул на поверхности квантовых точек — на оптические свойства тонкослойных конденсатов квантовых точек сульфида свинца и фотопроводимость диодных структур на их основе. Показано, что уменьшение длины лигандов в 4 раза приводит к значительному убыванию времени затухания люминесценции, а также экспоненциальному усилению проводимости.

DOI: 10.21883/PJTF.2017.19.45077.16836

Благодаря уникальным оптическим свойствам, а также высокой фотостабильности коллоидные квантовые точки (КТ) в настоящее время являются одним из перспективных материалов для применения в оптоэлектронных устройствах [1–5]. Большой интерес в последнее время направлен на изучение КТ на основе халькогенидов свинца, которые способны поглощать свет в ИК-области спектра, что делает их весьма привлекательным материалом для использования в фотовольтаических устройствах [2–4], ИК-фотодетекторах [5], а также при разработке светодиодов нового поколения [6]. Исследования нового типа конденсированных сред — пленок КТ — весьма актуальны как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения, поскольку пленки КТ по своим свойствам качественно отличаются от традиционных твердых

тел и обладают уникальными характеристиками, перспективными для приложений [7,8]. Важным фактором для достижения высокой эффективности устройств на основе пленок КТ является изготовление слоев КТ с низкой концентрацией дефектов и эффективным транспортом носителей заряда. Большое влияние на указанные свойства оказывают химическая структура, а также длина молекул лиганда, покрывающих поверхность КТ [9,10]. Выбор поверхностного лиганда обуславливает пространственное разделение между соседними КТ и характеристики барьера для туннелирования носителей заряда и таким образом играет решающую роль в достижении высоких значений подвижности носителей и проводимости слоев КТ. Задача настоящей работы заключается в исследовании оптических свойств и фотопроводимости пленок КТ в зависимости от используемых молекул лиганда и, в частности, от их длины.

Использованные в работе квантовые точки PbS были синтезированы методом коллоидной химии и имели средний диаметр 4 nm. Поверхность КТ в результате синтеза была покрыта монослоем молекул олеиновой кислоты (ОК). В качестве новых лигандов для замещения были использованы гидразин, а также 1,6-гександитиол (ГДТ), длины молекул которых соответственно в 4 и 2 раза меньше, чем у молекулы ОК. При этом если гидразин широко применяется для замены длинноцепочечных молекул лигандов на поверхности КТ PbS, то ГДТ гораздо менее изучен и впервые используется для формирования конденсатов КТ. Однако наличие в составе ГДТ тиольной группы, обладающей высоким сродством к молекулам серы, делает его перспективным лигандом для КТ PbS, позволяющим химически „сшить“ КТ между собой внутри пленки.

Конденсаты КТ представляли собой тонкие пленки, полученные методом центрифугирования подложки (spin-coating). Замещение лиганда проводилось непосредственно в пленках. Для их изготовления раствор КТ с ОК в качестве лиганда в толуоле объемом 50 μ l и концентрацией 10 mg/ml наносился на предварительно очищенную стеклянную подложку, которая затем вращалась в течение 30 s с угловой скоростью 1500 rpm. После этого на поверхность пленки с помощью автоматической пипетки наносилось 50 μ l раствора молекул другого лиганда (для гидразина — 1 mol/l в метаноле; для ГДТ — 0.1 mol/l в ацетонитриле), и после 30-секундной выдержки пленка вращалась 30 s с угловой скоростью 1500 rpm. Далее для удаления излишка

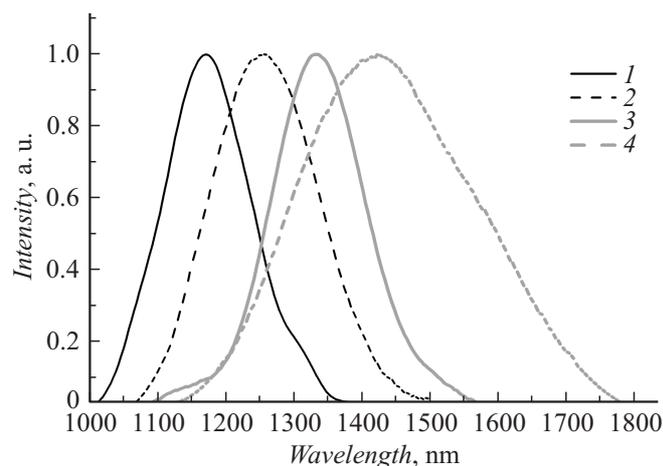


Рис. 1. Спектры люминесценции раствора КТ с ОК (1), пленки КТ с ОК (2), пленки КТ с ГДТ (3) и пленки КТ с гидразином (4) в качестве поверхностных лигандов.

молекул новых лигандов с поверхности пленки на нее наносился соответствующий для каждого лиганда растворитель, и пленка снова вращалась в течение 30 s со скоростью 1500 rpm. Описанная процедура повторялась пять раз для получения требуемой толщины. Толщина образцов, измеренная с помощью микроинтерферометра, находилась в интервале от 40 до 100 nm.

Результат замены исходных молекул лигандов на новые определялся путем анализа ИК-спектров поглощения, регистрируемых с помощью ИК-спектрофотометра Varian 1000 FT-IR для пленок КТ.

Для всех пленок и раствора КТ были исследованы спектры люминесценции и поглощения, а также кинетика затухания люминесценции. Для изучения спектров поглощения использовалась галогеновая лампа Ocean Optics LS-1 широкого спектрального диапазона, а для возбуждения люминесценции — полупроводниковый лазер с длиной волны излучения 908 nm. В обоих случаях спектры регистрировались с помощью спектрометра Avantes AvaSpec-NIR256-1.7. В спектре люминесценции пленок КТ наблюдалось смещение в красную область относительно спектра раствора КТ (рис. 1), которое становилось более выраженным

при замене лиганда на более короткий. Кроме того, заметно менялась ширина спектра, что свидетельствует о разной степени однородности изготовленных образцов [11,12], в частности об агрегации нанокристаллов в кластеры. Самую узкую полосу люминесценции показали пленки КТ с лигандами ГДТ, что может являться результатом эффективной пассивации поверхности КТ и, как следствие, предотвращения агрегации частиц. Положение первого экситонного максимума поглощения при переходе от раствора к конденсированному состоянию оставалось неизменным.

Для исследования кинетики люминесценции использовалось излучение второй гармоники пикосекундного лазера YAG:Nd³⁺ (длина волны 532 nm, длительность импульса 350 ps, частота следования импульсов 50 Hz, средняя мощность 3 mW). Регистрация сигнала проводилась на длинах волн максимумов люминесценции с помощью быстродействующего PIN-фотодиода. Наблюдалось значительное уменьшение времени затухания люминесценции, которое в растворе составляло 570 ns, в пленках с исходными лигандами (ОК) — 160 ns, а при замещении лигандов — 15 и 7 ns для пленок с ГДТ и гидразином соответственно (рис. 2). Данный факт может свидетельствовать о появлении дополнительного канала безызлучательной релаксации. Анализ возможных механизмов безызлучательных процессов в условиях нашего эксперимента [13,14] позволяет предположить, что это либо резонансный перенос энергии между КТ различных размеров, либо перенос носителей заряда между КТ, приводящий к появлению фототока. Однако симметрия спектров люминесценции, скорее, исключает резонансный перенос энергии.

Для изучения фотопроводимости пленок были изготовлены диодные структуры по следующей методике. Слой полимера PEDOT:PSS наносился на слой ИТО методом центрифугирования подложки (spin-coating) при угловой скорости вращения 2000 rpm. Толщина слоя составила 30 nm. Метод нанесения слоев КТ на слой полимера и замены лигандов был аналогичен методу, использованному при изготовлении пленок на стекле. Следующий буферный слой ZnO также наносился методом центрифугирования подложки с угловой скоростью вращения 2000 rpm, толщина слоя составляла 30 nm. После нанесения всех слоев на каждую структуру через маску методом вакуумного напыления наносилось несколько контактов из алюминия, что позволило измерять вольт-амперные характеристики (ВАХ) на разных участках образца. Источником тока служил Keithley 6221, вольтметром — Keithley 194A

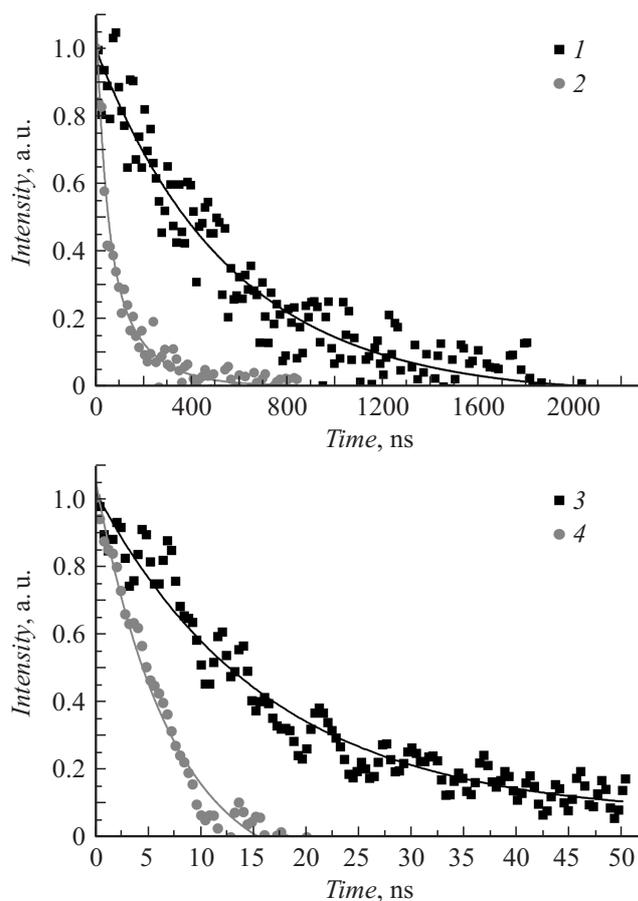


Рис. 2. Кинетика затухания люминесценции раствора КТ с ОК (1), пленок КТ с ОК (2), ГДГ (3) и гидразином (4) в качестве поверхностных лигандов.

HIGH SPEED. На рис. 3 представлены ВАХ структур как в темноте, так и при облучении вольфрамовой галогеновой лампой Ocean Optics LS-1 широкого спектрального диапазона. Видно, что в структурах с незамещенными лигандами ток очень мал, а при замещении их другими экспоненциально растет с уменьшением длины молекулы лиганда.

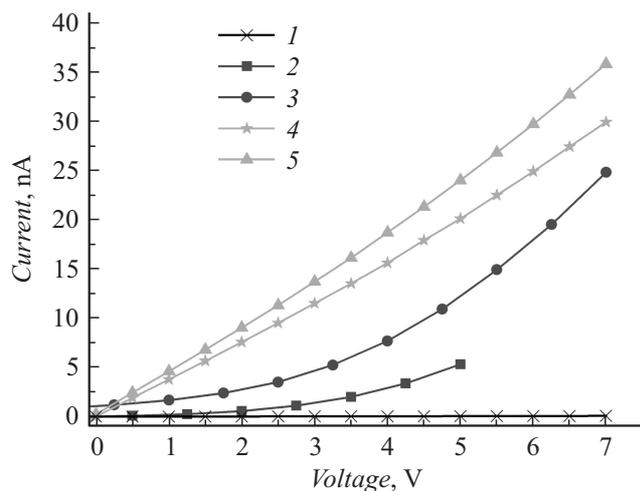


Рис. 3. Вольт-амперные характеристики пленочных структур КТ с ОК (1), ГДТ (в темноте — 2, на свету — 3), гидразином (в темноте — 4, на свету — 5) в качестве поверхностных лигандов.

Кроме того, в структурах под действием света появляется фототок. При напряжениях менее 1 В ВАХ имеет вид, близкий к линейному. Полагая, что проводимость контролируется туннельными прыжками носителей заряда между нанокристаллами, так что подвижность содержит экспоненциальный множитель $\exp(-2\gamma l)$, где γ — обратный радиус локализации волновых функций, l — длина туннельного прыжка (длина молекулы лиганда), можно провести оценку, которая дает значения $l = 0.4, 1.1$ и 1.9 nm для гидразина, ГДТ и ОК соответственно. Эти значения l хорошо согласуются с литературными данными [15].

Результаты измерений ВАХ пленочных структур КТ, фотопроводимости и оптических характеристик показали, что замещение исходных лигандов ОК в виде относительно длинных молекул более короткими молекулами, способными химически соединить (сшить) КТ между собой, приводит к появлению эффективного переноса заряда между КТ. При этом фотопроводимость в большей степени определяется длиной лиганда, чем его химической природой или степенью однородности распределения КТ в пленке.

Работа выполнена при поддержке Программы повышения конкурентоспособности Национального исследовательского ядерного университета „МИФИ“. Часть работы, связанная с изготовлением и характеристикой пленок квантовых точек, проведена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 16-29-09623 (офи_м)).

Список литературы

- [1] Dayneko S., Lypenko D., Linkov P. et al. // *Mater. Today Proc.* 2016. V. 3. Iss. 2. P. 211–215.
- [2] Dayneko S., Tameev A., Tedoradze M. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2013. V. 103. Iss. 6. P. 063302 (1–4).
- [3] Crisp R.W., Kroupa D.M., Marshall A.R. et al. // *Sci. Rep.* 2015. V. 5. P. 9945.
- [4] Piliago C., Protesescu L., Bisri S.Z. et al. // *Energy Environ. Sci.* 2013. V. 6. P. 3054–3059.
- [5] Maulu A., Rodriguez Canto P.J., Navarro Arenas J. et al. // *RSC Adv.* 2016. V. 6. P. 80201–80212.
- [6] Gong X., Yang Z., Walters G. et al. // *Nature Photonics.* 2016. V. 10. Iss. 4. P. 253–257.
- [7] Chistyakov A.A., Martynov I.L., Mochalov K.E. et al. // *Laser Phys.* 2006. V. 16. N 12. P. 1625–1632.
- [8] Zaharchenko K.V., Obratcova E.A., Mochalov K.E. et al. // *Laser Phys.* 2005. V. 15. N 8. P. 1150–1153.
- [9] Liu Y., Gibbs M., Puthussery J. et al. // *Nano Lett.* 2010. V. 10. Iss. 5. P. 1960–1969.
- [10] Dayneko S., Lypenko D., Linkov P. et al. // *Proc. SPIE* 2014. V. 9270. P. 927009 (1–6).
- [11] Xu F., Gerlein L., Ma X. et al. // *Materials.* 2015. V. 8. Iss. 4. P. 1858–1870.
- [12] Carey G.H., Yuan M., Comin R. et al. // *ASC Appl. Mater. Interfaces.* 2015. V. 7. Iss. 39. P. 21995–22000.
- [13] Luther J.M., Matt Law M.C.B., Song Q. et al. // *ACS Nano.* 2008. V. 2. Iss. 2. P. 271–280.
- [14] Zarghami M.H., Liu Y., Gibbs M. et al. // *ACS Nano.* 2010. V. 4. Iss. 4. P. 2475–2485.
- [15] Weidman M.C., Yager K.G., Tisdale W.A. // *Chem. Mater.* 2015. V. 27. Iss. 2. P. 474–482.