Характеризация дефектов в коллоидных нанокристаллах CdSe модифицированным методом термостимулированной люминесценции

© А.В. Кацаба[¶], В.В. Федянин, С.А. Амброзевич, А.Г. Витухновский, А.Н. Лобанов, А.С. Селюков, Р.Б. Васильев⁺, И.Г. Саматов⁺, П.Н. Брунков^{*}

Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук,

119991 Москва, Россия

⁺ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (факультет наук о материалах),

119991 Москва, Россия

* Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,

194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 5 марта 2013 г. Принята к печати 11 марта 2013 г.)

Исследованы температурные зависимости спектров люминесценции полупроводниковых нанокристаллов CdSe диаметром 5 нм, синтезированных методами коллоидной химии. Обнаружены две полосы люминесценции в области 2.01 и 1.37 эВ, отвечающие межзонным переходам и люминесценции центров, связанных с дефектными состояниями. Построена модель, объясняющая температурную зависимость обеих полос люминесценции как при охлаждении, так и при нагреве. Предложен метод спектрально разрешенной термостимулированной люминесценции, позволяющий определить характер и энергии активации ловушек, определяющих температурное поведение интенсивностей люминесценции. С помощью этого метода получены величины энергий активации процессов эмиссии и захвата электронов в ловушки (190 и 205 мэВ соответственно), а также найдена глубина электронного уровня (57 мэВ), отвечающего за люминесценцию в области 1.37 эВ.

1. Введение

Оптические свойства полупроводниковых нанокристаллов исследуются уже давно [1]. Причиной интереса к этим объектам является возможность управлять длиной волны люминесценции, изменяя лишь размер нанокристаллов. Это позволяет применять их в качестве центров излучательной рекомбинации в органических светодиодах [2–5], активной среды в лазерах [6,7], биологических маркеров [8,9] и элементов квантовой электроники [10,11].

В большинстве случаев спектр люминесценции нанокристаллов определяется только межзонными переходами, хорошо описанными в литературе [12-14]. Тем не менее в спектрах люминесценции нанокристаллов на основе халькогенидов кадмия, например в CdS, может наблюдаться люминесценция с участием уровней, ассоциированных с дефектами [15]. Это означает, что такие дефектные состояния могут быть изучены прямыми оптическими методами. Однако в полупроводниковых нанокристаллах существуют нелюминесцирующие состояния, о присутствии которых можно судить только косвенно. Такие состояния, связанные с дефектами, могут оказывать влияние на процессы излучательной рекомбинации и передачу энергии между нанокристаллом и его окружением [16], что и определяет необходимость получения информации о наличии и характере уровней, образованных этими дефектами.

Обычным методом исследования дефектных состояний в полупроводниках является метод термостимулированной люминесценции (ТСЛ) [17]. Он заключается в том, что образец охлаждают, возбуждают при низких температурах в течение некоторого времени, выключают источник возбуждения и, увеличивая температуру, регистрируют интенсивность люминесценции на длине волны интересующего перехода. Такой метод работает хорошо, когда интенсивность люминесценции высока и в системе присутствует большое количество долгоживущих и эффективно запасающих энергию ловушек. Для полупроводниковых нанокристаллов интенсивность люминесценции оказывается на несколько порядков ниже, поэтому стандартный метод ТСЛ неприменим.

В настоящей работе разработана новая разновидность спектрально разрешенного метода ТСЛ, которая является удобной и эффективной при малых уровнях сигнала и позволяет охарактеризовать тип ловушек, а также определить их энергию активации. Отличием этого метода является непрерывная регистрация спектров люминесценции при включенном возбуждении как при охлаждении образца, так и при его нагреве. Постоянно включенное возбуждение приводит к высокому уровню люминесценции образца и интенсивности ТСЛ даже в случае ее малого квантового выхода. Это означает, что для регистрации люминесценции не требуются высокочувствительные приемники (фотоумножители), настроенные на одну длину волны, а могут быть эффективно использованы менее чувствительные спектрометры, фиксирующие сигнал люминесценции в широком спектральном диапазоне. Измерение большого спектрально разрешенного диапазона люминесценции позволяет увеличить точность получаемых данных и увидеть связь между процессами передачи электронного возбуждения с участием ловушек в рамках одного эксперимента даже при их малой концентрации.

[¶] E-mail: katsaba.alexey@gmail.com

С помощью этого метода были охарактеризованы ловушки в коллоидных нанокристаллах CdSe.

2. Образцы и методика эксперимента

Синтез нанокристаллов, пассивированных олеиновой кислотой, производили по методике, аналогичной [18], из пересыщенного раствора в высококипящем неполярном растворителе — октадецене. В качестве прекурсоров использовали олеат кадмия и триоктилфосфин селенид. В стеклянную колбу с отводом помещали 5-8 мл октадецена, 130-200 мг Cd(CH₃COO)₂ · 2H₂O и 0.5-0.75 мл олеиновой кислоты. Смесь нагревали до 140-160°С и выдерживали при этой температуре в токе аргона при перемешивании в течение 1 ч для удаления паров воды и уксусной кислоты. Полученный раствор олеата кадмия помещали в кварцевую колбу и нагревали в токе аргона до 240-300°С. После этого проводили инжектирование прекурсора халькогена (0.5-0.75 мл 1М раствора в триоктилфосфине) в раствор олеата кадмия. Для завершения роста нанокристаллов смесь быстро охлаждали до комнатной температуры погружением колбы в холодную воду. Нанокристаллы выделяли добавлением в раствор ацетона, последующим центрифугированием и растворением полученного осадка в гексане.

В качестве образца для исследования люминесцентных свойств использовалось покровное стекло с нанесенным и затем высушенным раствором нанокристаллов CdSe в гексане.

Спектры фотолюминесценции нанокристаллов регистрировали с помощью спектрометра OceanOptics Maya Pro 2000, чувствительного в диапазоне длин волн от 200 до 1100 нм. В качестве источника возбуждения использовали полупроводниковый импульсный лазер PicoQuant PDL 800-В с длиной волны излучения 405 нм (3.06 эВ) и длительностью импульса 75 пс. Частота следования импульсов составляла 40 МГц при средней мощности лазера 5 мВт. Среднее количество фотонов, излучаемых за один лазерный импульс, равно $N_{\rm ph} = 2.5 \cdot 10^8$. Эта величина существенно меньше количества нанокристаллов образца ($\sim 10^{13}$), попадающих в пятно лазера, поэтому за один импульс каждый нанокристалл может поглотить не более одного фотона. Кроме того, вероятность поглощения возбужденным нанокристаллом фотона из следующего лазерного импульса крайне мала.

Использованный в работе способ измерения ТСЛ состоял в следующем. Образец помещали в криостат и охлаждали от 300 до 120 К при непрерывном лазерном возбуждении, при этом во всем интервале температур регистрировали спектры люминесценции. Затем образец выдерживали некоторое время при включенном возбуждении при 120 К. После этого образец нагревали до 300 К, продолжая регистрировать спектры и не выключая возбуждение.

3. Экспериментальные результаты

На рис. 1 приведены спектры фотолюминесценции нанокристаллов CdSe при температурах T = 120-300 К. В спектре люминесценции наблюдаются две полосы с максимумами в области 2.01 эВ (межзонные переходы) и 1.37 эВ (люминесценция центров, связанных с дефектными состояниями) с полуширинами (ширинами на полувысоте) 0.2 и 0.4 эВ соответственно. Уменьшение температуры приводит к одновременному росту интенсивностей обеих полос. По положению максимума линии межзонных переходов [19] был оценен средний размер нанокристаллов CdSe d = 5 нм.

На рис. 2 показаны температурные зависимости интенсивностей линий, обусловленных межзонными переходами и дефектными состояниями. Для каждой из полос приведены отдельные кривые, измеренные при охлажде-



Рис. 1. Спектры фотолюминесценции нанокристаллов CdSe при температурах 120-300 К. Шаг по температуре ~ 30 К.



Рис. 2. Температурные зависимости интенсивностей полосы фотолюминесценции, обусловленной межзонными переходами и полосы, ассоциированной с дефектными состояниями, полученные при охлаждении (штриховая линия) и нагревании (сплошная). На вставке — пик термостимулированной люминесценции.

Физика и техника полупроводников, 2013, том 47, вып. 10

нии и нагреве образца. В области 210-250 К наблюдается увеличение интенсивности как полосы межзонных переходов, так и полосы дефектных состояний при нагревании образца. Различие между интенсивностями при охлаждении и нагреве отдельно показано на вставке к рис. 2. Эти различия имеют максимум в области 227 К.

4. Обсуждение результатов

Для описания температурных зависимостей интенсивностей полос межзонных переходов и люминесценции дефектных состояний нанокристаллов CdSe была построена схема уровней (рис. 3). Цифрами 0 и 1 обозначены уровни размерного квантования в нанокристалле для дырок и электронов соответственно; 2 и 3 — уровни ловушек для электронов, 4 — для дырок. Переход 1–0 соответствует люминесценции с максимумом при 2.01 эВ, а 3–4 — полосе в области 1.37 эВ.

Скорости излучательной и безызлучательной рекомбинации электронов и дырок, находящихся на уровнях размерного квантования, обозначены как γ_1 и γ'_1 соответственно. Кроме межзонного перехода введены три процесса захвата неравновесных носителей заряда с уровней размерного квантования на уровни ловушек: γ'_2 , γ'_3 и γ_4 соответствуют переходам 1–2 и 1–3 для электронов и 0–4 для дырок. Скорость излучательной рекомбинации при переходе электрона с уровня 3 на уровень 4 обозначена через γ_3 ; интенсивность лазерной накачки — g.

Было предположено, что скорости излучательной рекомбинации γ_1 и γ_3 , а также скорости захвата γ'_3 и γ_4 не



Рис. 3. Энергетическая диаграмма уровней в нанокристаллах CdSe.

зависят от температуры. Скорости эмиссии электронов с уровней 2 и 3 на уровень 1, а также скорость захвата электронов с уровня 1 на уровень 2 зависят от температуры T:

$$\begin{aligned} \gamma_{2}' &= G \exp(-E_{2}'/kT), \\ \gamma_{2}'' &= A \exp(-E_{2}''/kT), \\ \gamma_{3}'' &= B \exp(-E_{3}/kT), \end{aligned}$$
(1)

где E_3 — энергия уровня 3, E'_2 и E''_2 — энергии активации процессов 1–2 и 2–1 соответственно, k постоянная Больцмана. Если нанокристалл поглотил фотон, он не может поглотить следующий фотон до того, как произойдет рекомбинация носителей. Однако, поскольку количество возбужденных за один лазерный импульс нанокристаллов на несколько порядков меньше всего количества облучаемых нанокристаллов, можно считать, что интенсивность возбуждения не зависит от количества нанокристаллов, находящихся в возбужденном состоянии.

В схеме присутствуют также дырочные уровни. Для упрощения расчетов было принято, что вероятности обнаружить дырку в единицу времени на уровнях 0 и 4 равны α и β соответственно и не зависят от времени. Это упрощение является следствием того, что γ_4 предположительно не зависит от температуры.

В соответствии с предложенной схемой уровней была построена следующая система балансных уравнений:

$$\begin{cases} \dot{n}_1 = g + \gamma_2'' n_2 + \gamma_3'' n_3 - \left[\alpha(\gamma_1 + \gamma_1') + \gamma_2' + \gamma_3' \right] n_1, \\ \dot{n}_2 = \gamma_2' n_1 - \gamma_2'' n_2, \\ \dot{n}_3 = \gamma_3' n_1 - (\gamma_3'' + \beta \gamma_3) n_3. \end{cases}$$
(2)

Здесь через *n_i* обозначены средние населенности *i*-х электронных уровней.

В каждый момент времени как при охлаждении, так и при нагреве образца имеет место динамическое равновесие между поступающей энергией лазера и потерей энергии системы для уровней 1 и 3 за счет излучения и безызлучательных процессов, т.е. $\dot{n}_1 \ll \gamma_1 n_1$ и $\dot{n}_3 \ll \gamma_3 n_3$. Следует отметить, что при охлаждении величины γ'_{2} и y_2'' резко уменьшаются почти до нуля и ниже некоторой температуры Т₀ практически не меняются. Это означает, что в каждый момент времени при $T > T_0$ населенность уровня 2 является равновесной для данной температуры, т.е. существует баланс между процессами захвата и эмиссии электронов с этого уровня. При $T < T_0$ населенность уровня 2 практически не изменяется со временем из-за малости скоростей γ'_2 и γ''_2 . Отсюда следует, что во всем интервале температур при охлаждении можно считать $\dot{n}_2 = 0$. В этом случае из (2) получаем

$$n_{1} = g / \left[\alpha(\gamma_{1} + \gamma_{1}') + \frac{\beta \gamma_{3} \gamma_{3}'}{\beta \gamma_{3} + \gamma_{3}''} \right],$$

$$n_{3} = n_{1} \frac{\gamma_{3}'}{\beta \gamma_{3} + \gamma_{3}''}.$$
(3)

Отношение скоростей безызлучательного и излучательного переходов 1-0 выражается как

$$\frac{\gamma_1'}{\gamma_1} = D \exp(-E_1/kT). \tag{4}$$

Активационная энергия E_1 безызлучательной рекомбинации 1-0 может быть получена из условия равновесия

$$g = I_1 \left(1 + \frac{\gamma_1'}{\gamma_1} \right) + I_3, \tag{5}$$

где $I_1 = \alpha \gamma_1 n_1$ и $I_3 = \beta \gamma_3 n_3$ — интенсивности полос межзонных переходов и центров люминесценции, ассоциированных с дефектными состояниями, наблюдаемые в эксперименте. Наилучшее соответствие с экспериментальными кривыми достигается при $E_1 = (52 \pm 5)$ мэВ.

Так как после окончания охлаждения и до начала нагрева образца прошло достаточно большое время, мы полагаем, что населенность уровня 2 в начале процесса нагрева совпадает с равновесным значением населенности данного уровня при 120 К. При нагреве населенность уровня 1 падает, приводя к уменьшению значения равновесной населенности уровня 2. Однако данное значение не успевает достигаться при $kT < E_2''$, что приводит к сильному росту неравновесной населенности уровня 2. Когда kT становится больше E_2'' , происходит интенсивная эмиссия электронов с уровня 2 на уровень 1, приближая населенность уровня 2 к его равновесному значению при каждой температуре.

Используя первое уравнение из системы (2) при охлаждении и нагреве, можно получить следующее соотношение:

$$\gamma_2'' n_2 - \frac{\gamma_2'}{\alpha \gamma_1} I_1 = \left(1 + \frac{\gamma_1'}{\gamma_1}\right) \Delta I_1 + \Delta I_3, \tag{6}$$

где ΔI_1 и ΔI_3 — разности интенсивностей межзонных переходов и полосы люминесценции дефектных состояний при нагреве и охлаждении.

Решая второе уравнение из системы (2), получаем

$$n_2(t) = \left[n_2(0) + \int_0^t e^{F(t')} \frac{\gamma_2'}{\alpha \gamma_1} I_1 dt' \right] e^{-F(t)}, \qquad (7)$$

где $F(t) = \int_{0}^{t} \gamma_{2}'' dt'$, а $n_{2}(0)$ — стационарная населенность

уровня 2 в начале нагрева:

$$n_2(0) = \frac{\gamma_1'(0)}{\alpha \gamma_1} \frac{I_1(0)}{\gamma_2''(0)}.$$
 (8)

Характерной особенностью предлагаемого нами подхода является наличие второго слагаемого в выражении (7). Это слагаемое существенным образом растет со временем, приводит к значительному увеличению избыточной населенности уровня 2 и, как следствие, к увеличению интенсивностей ΔI_1 и ΔI_3 сигналов люминесценции по сравнению с интенсивностями люминесценции, наблюдаемыми с помощью стандартной методики ТСЛ. Вторым следствием выражения (7) является линейная

зависимость интенсивности ТСЛ от интенсивности накачки.

Следует отметить, что выработанный нами подход хорошо работает только для систем, в которых населенности определяющих люминесценцию уровней в каждый момент времени и при нагреве, и при охлаждении находятся в стационарном режиме. Это ограничение не касается исследуемого нелюминесцирующего уровня. Тем не менее такую модель легко дополнить для описания ТСЛ в случае нестационарных населенностей уровней, отвечающих за люминесценцию. В этом случае величина ΔI_3 будет уже иметь смысл разницы между интенсивностью люминесценции перехода 3–4 при нагреве и интенсивностью такой же люминесценции в стационарном режиме.

Энергии активации E'_2 и E''_2 можно численно определить подстановкой (7) в (6) и дальнейшим решением задачи минимизации разницы между левой и правой частями полученного уравнения. При этом в соотношении (6) в качестве I_1 можно взять интенсивность люминесценции межзонных переходов в стационарном режиме, т.е. при охлаждении.

Численным решением полученного уравнения применительно к данным по нанокристаллам CdSe были получены следующие значения для энергий активации переходов 1–2 и 2–1: $E'_2 = 205$ мэВ, $E''_2 = 190$ мэВ. Примерное равенство этих энергий указывает на особый характер уровня 2. В работах [20,21] было показано, что в полупроводниковых нанокристаллах могут существовать ловушки, отделенные от объема нанокристалла потенциальным барьером. Это объема нанокристалла использования активационной модели по отношению и к захвату, и к эмиссии электронов.

На рис. 4 приведена температурная зависимость интенсивности люминесценции межзонного перехода, а также аппроксимирующая кривая, полученная в рамках нашей модели.

Для нахождения энергии уровня 3 было использовано соотношение между интенсивностями полос люминес-



Рис. 4. Аппроксимация температурной зависимости интенсивности люминесценции межзонного перехода нанокристаллов CdSe при нагревании с помощью модельной кривой.

Физика и техника полупроводников, 2013, том 47, вып. 10

ценции дефектных состояний и межзонных переходов, полученное из третьего уравнения системы (3):

$$\frac{I_3}{I_1} = \frac{\gamma'_3}{\alpha \gamma_1} \frac{1}{1 + \gamma''_3 / \beta \gamma_3}.$$
 (9)

В результате аппроксимации экспериментальной кривой получена энергия уровня 3: *E*₃ = 57 мэВ.

5. Заключение

В работе показано, что в нанокристаллах CdSe, синтезированных методом коллоидной химии, наблюдаются два типа ловушек. Один из них связан с люминесценцией в области 1.37 эВ, и соответствующий уровень имеет глубину 57 мэВ. Второй тип не участвует в люминесценции, но существенным образом влияет на интенсивность люминесценции при нагреве. Энергии активации эмиссии и захвата электрона с уровня, соответствующего второму типу ловушек, составляют 190 и 205 мэВ, т.е. такие ловушки оказываются отделенными от объема нанокристалла высоким потенциальным барьером.

Для получения информации об имеющихся в системе уровнях и энергиях активации процессов эмиссии и захвата с этих уровней была предложена разновидность метода ТСЛ, в рамках которой измеряется люминесценция в широком спектральном диапазоне. Отличием разработанной методики является непрерывное лазерное возбуждение как при охлаждении, так и при нагревании образца. Это приводит к высоким интенсивностям сигнала люминесценции даже в случае малых концентраций ловушек и позволяет регистрировать ТСЛ с помощью ПЗС-спектрометров в отличие от стандартного метода, где интенсивность люминесценции мала и измерение ТСЛ можно производить только в узком спектральном диапазоне с помощью фотоумножителей. На основании экспериментальных данных, полученных в широком спектральном диапазоне, можно повысить точность определения глубин и энергий активаций ловушек в рамках одного эксперимента.

Работа выполнена при поддержке ООО "Оптоган. Органические световые решения".

Список литературы

- [1] A.I. Ekimov, A.A. Onushchenko. JETP Lett., 34, 345 (1981).
- [2] L. Kim, P.O. Anikeeva, S.A. Coe-Sullivan, J.S. Steckel, M.G. Bawendi, V. Bulović. Nano Lett., 8, 4513 (2008).
- [3] P.O. Anikeeva, C.F. Madigan, J.E. Halpert, M.G. Bawendi, V. Bulović. Phys. Rev. B, 78, 085 434 (2008).
- [4] P.O. Anikeeva, J.E. Halpert, M.G. Bawendi, V. Bulović. Nano Lett., 7, 2196 (2007).
- [5] V. Wood, M.J. Panzer, J. Chen, M.S. Bradley, J.E. Halpert, M.G. Bawendi, V. Bulović. Advanced Mater., 21, 2151 (2009). http://dx.doi.org/10.1002/adma.200803256.
- [6] D.L. Huffaker, G. Park, Z. Zou, O.B. Shchekin, D.G. Deppe. Appl. Phys. Lett., 73, 2564 (1998).
- [7] O.B. Shchekin, D.G. Deppe. Appl. Phys. Lett., 80, 3277 (2002).

- [8] M. Bruchez, M. Moronne, P. Gin, S. Weiss, A.P. Alivisatos. Science, 281, 2013 (1998).
- [9] B. Sun, W. Xie, G. Yi, D. Chen, Y. Zhou, J. Cheng. J. Immunological Methods, 249, 85 (2001).
- [10] D. Loss, D.P. DiVincenzo. Phys. Rev. A, 57, 120 (1998).
- [11] J. Gorman, D.G. Hasko, D.A. Williams. Phys. Rev. Lett., 95, 090 502 (2005).
- [12] T. Inoshita, H. Sakaki. Physica B: Condens. Matter, 227, 373 (1996).
- [13] U. Bockelmann, T. Egeler. Phys. Rev. B, 46, 15574 (1992).
- [14] A.V. Fedorov, A.V. Baranov, I.D. Rukhlenko, T.S. Perova, K. Berwick. Phys. Rev. B, 76, 045 332 (2007).
- [15] T. Orii, S. Kaito, K. Matsuishi, S. Onari, T. Arai. J. Phys.: Condens. Matter, 14, 9743 (2002).
- [16] А.А. Ващенко, В.С. Лебедев, А.Г. Витухновский, Р.Б. Васильев, И.Г. Саматов. Письма ЖЭТФ, 96, 118 (2012).
- [17] R. Chen, S.W.S. McKeever. *Theory of Thermoluminescence and Related Phenomena* (World Scientific, 1997).
- [18] R.B. Vasiliev, S.G. Dorofeev, D.N. Dirin, D.A. Belov, T.A. Kuznetsova. Mendeleev Commun., 14, 169 (2004).
- [19] A.I. Ekimov, Al.L. Efros, M.G. Ivanov, A.A. Onushchenko, S.K. Shumilov. Sol. St. Commun., 565 (1989).
- [20] A.L. Efros, M. Rosen. Phys. Rev. Lett., 78, 1110 (1997).
- [21] I. Osad'ko. Chem. Phys., **316**, 99 (2005).

Редактор Л.В. Шаронова

Characterization of defects in colloidal CdSe nanocrystals with the use of modified thermally stimulated luminescence method

A.V. Katsaba, V.V. Fedyanin, S.A. Ambrozevich, A.G. Vitukhnovsky, A.N. Lobanov, A.S. Selyukov, R.B. Vasiliev⁺, I.G. Samatov⁺, P.N. Brunkov^{*}

P.N. Lebedev Physics Institute, Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russia, ⁺ Lomonosov Moscow State University (Faculty of Material Science), 119991 Moscow, Russia * loffe Physicotechnical Institute,

Russian Academy of Sciences,

194021 St. Petersburg, Russia

Abstract In the present work we have studied CdSe nanocrystals with average size of 5 nm synthetized by methods of colloidal chemistry. Temperature dependencies of luminescence spectra have been investigated. We have observed two luminescence bands at 2.01 and 1.37 eV, corresponding to interband transitions and luminescence of centers associated with defect states. A model successfully describing temperature behavior for both cooling and heating has been developed. We have proposed a new method of spectrally resolved thermostimulated luminescence. The method provides a possibility to determine the origin and activation energies of traps, responsible for temperature behavior of luminescence intensity of each band observed during heating. Activation energies for electron emission and trapping processes (190 and 205 meV, respectively) have been calculated with the use of the method. Depth of the electron level responsible for luminescence at 1.37 eV has been found to be 57 meV.