

03,12,09

Оптические свойства квантовых точек сульфида кадмия в водных растворах

© С.В. Ремпель^{1,2}, А.Д. Левин³, А.Ю. Садагов³, А.А. Ремпель^{1,2}

¹ Институт химии твердого тела УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

² Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина,
Екатеринбург, Россия

³ Всероссийский научно-исследовательский институт оптико-физических измерений,
Москва, Россия

E-mail: svetlana_rempel@ihim.uran.ru

(Поступила в Редакцию 29 сентября 2014 г.
В окончательной редакции 24 декабря 2014 г.)

Изучены оптические свойства коллоидных растворов квантовых точек на основе полупроводниковых наночастиц сульфида кадмия с различными концентрациями исходных компонентов. Спектры поглощения и флуоресценции обусловлены наличием в запрещенной зоне локальных энергетических состояний, сформированных дефектами кристаллической решетки. Наблюдается зависимость интенсивности коротковолновых пиков эмиссии от энергии возбуждения. Обнаружено концентрационное тушение флуоресценции в области 430–490 nm.

Работа поддержана Правительством Свердловской области и РФФИ (проекты № 13-04-96069-Урал и 14-03-00869).

1. Введение

Наносостояния различных материалов в частности наночастицы и квантовые точки (КТ), являются объектом многочисленных исследований благодаря своим уникальным свойствам. Наночастицы сульфида кадмия CdS с размерами порядка боровского радиуса экситона для монокристалла, т.е. КТ, являются перспективными материалами для солнечных элементов, лазеров, биометок, получения водорода и очистки воды от органических примесей. Разработаны методики синтеза наночастиц и КТ халькогенидов. Формирование тех или иных дефектов кристаллической структуры существенно зависит от способа получения КТ. Благодаря наличию дефектов вблизи дна зоны проводимости и потолка валентной зоны формируются локализованные состояния. Эти состояния в свою очередь оказывают влияние на оптические свойства, поскольку при уменьшении пространственных размеров полупроводника и локализации носителей электронного возбуждения уменьшается вклад собственного поглощения и возрастает вклад в поглощение и флуоресценцию локальных состояний. Низкоэнергетические электронные возбуждения и механизм их локализации определяют комплекс радиационных, оптических и люминесцентных свойств полупроводников. Особый интерес представляет изучение влияния на оптические свойства возможных локальных состояний, связанных с собственными дефектами. Так, КТ CdS в стекле и в виде коллоидных растворов имеют различные локальные состояния в запрещенной зоне [1]. Ранее разными методами [2–6] были обнаружены переходы, связанные с дефектами

кристаллической решетки CdS, такими как поверхностные состояния, междоузельные ионы кадмия (I_{Cd}) и серы (I_S), вакансии серы (V_S, V_S^{2+}), нейтральные вакансии кадмия (V_{Cd}). Кроме того, обнаружено [7], что КТ CdS вопреки распространенному представлению имеют неупорядоченную структуру, а не характерную для монокристаллов структуру типа вюрцита или сфалерита. Наиболее эффективно многие пики (например, экситонные) в спектрах люминесценции КТ проявляются при низких температурах. Однако для практического применения необходимо понимать связь их оптических свойств с локальными состояниями в запрещенной зоне при комнатной температуре. Концентрация КТ в материале также является важной характеристикой, влияющей на эмиссию [8] и, следовательно, на возможность применения их в тех или иных областях [9]. В настоящей работе при комнатной температуре изучены оптические свойства коллоидных растворов КТ на основе полупроводниковых наночастиц CdS и их зависимость от концентрации.

2. Результаты эксперимента

КТ CdS получены методом, описанным ранее в работе [10], с использованием в качестве стабилизатора биологически инертного соединения — динатриевой соли этилендиаминатетрауксусной кислоты. Концентрация сульфида кадмия в растворе составляла 12 mM. Раствор содержал около 10^{16} наночастиц в cm^3 . Сразу после синтеза гидродинамические диаметры частиц в растворе, измеренные методом динамического рассеяния света,

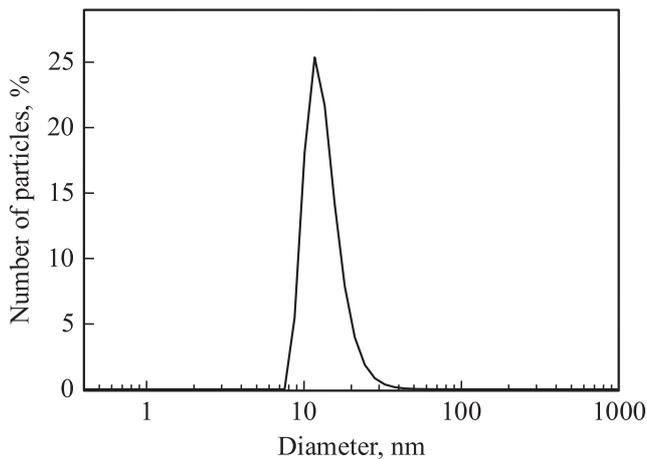


Рис. 1. Распределение по количеству частиц определенного размера в исходном растворе. Максимальное число частиц имеет гидродинамический диаметр 17 nm.

составляли 15 nm. Раствор оставался стабильным в течение длительного времени. Через три года измерения показали, что размер частиц практически не изменился и составил 17 nm (рис. 1). Поскольку в растворе частицы существуют в виде мицелл, структура которых описана в [11], размер самих КТ CdS составил около 3 nm. Границей стабильности коллоидного раствора принято считать значение дзета-потенциала ± 30 mV. В исследуемых образцах это значение составило от 0 до -50 mV с максимумом распределения -24 mV, что свидетельствует о достаточной стабильности раствора, но вместе с тем не исключает образования незначительного количества более крупных частиц [12].

Спектры поглощения и флуоресценции получены на спектрофотометре-флуориметре СФФ-2 „ФЛУОРАН“. В качестве источника в приборе используется импульсная ксеноновая лампа. Температура образцов поддерживалась равной 25°C . Для сглаживания спектров применялась математическая фильтрация сигнала по методу Савицкого–Галея.

Исследовались образцы с разной концентрацией: 12, 6, 4 и 1 mM. Образцы с концентрацией 6, 4 и 1 mM получались разбавлением исходного раствора дистиллированной водой. В работе [10] было показано, что оптические свойства рассматриваемых коллоидных растворов, полученных разбавлением, идентичны свойствам растворов, синтезированных с той же концентрацией.

Спектры поглощения разбавленных растворов представлены на рис. 2. В спектрах поглощения отчетливо различается ступенька, связанная с поглощением на длинах волн выше длины волны, соответствующей межзонному переходу для КТ CdS (стрелка на рис. 2). Для монокристалла CdS ширина запрещенной зоны составляет 2.4 eV, что соответствует резкой ступеньке в спектре поглощения в области 517 nm. Для наночастиц ширина запрещенной зоны может достигать 3 eV (413 nm) в зависимости от размера. Незначительное поглощение

на длине волны выше межзонного перехода обусловлено экситонными и примесными состояниями внутри запрещенной зоны. При сравнении спектров видно, что при разбавлении не изменяется ширина запрещенной зоны полупроводника: следовательно, и размер частиц остается постоянным.

Получены спектры эмиссии коллоидных растворов при возбуждении на длине волны 385 nm, для неразбавленного раствора был получен спектр эмиссии при 360 nm. На рис. 3 представлены спектры эмиссии образца с концентрацией 12 mM при возбуждении на длине волны 360 и 385 nm. Обнаружена зависимость интенсивности всех пиков эмиссии в диапазоне длин волн 420–530 nm от длины волны возбуждения. На рис. 4 приведены спектры флуоресценции растворов с разной концентрацией при возбуждении на длине волны 385 nm.

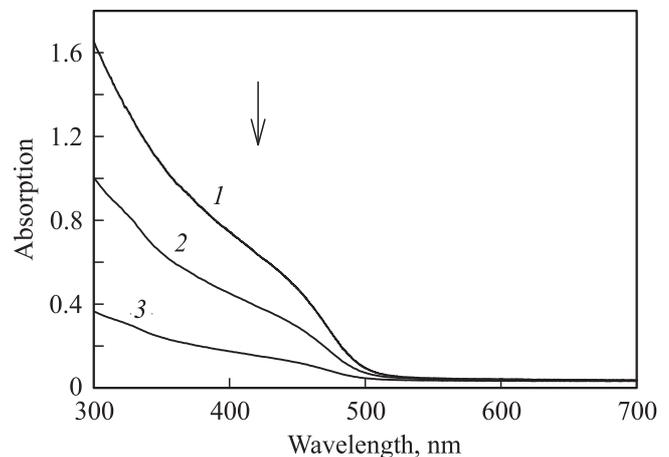


Рис. 2. Оптическое поглощение коллоидных растворов с концентрацией CdS, равной 6 (1), 4 (2) и 1 mM (3). Стрелкой обозначена ступенька, связанная с поглощением на длинах волн выше длины волны, соответствующей межзонному переходу для КТ CdS.

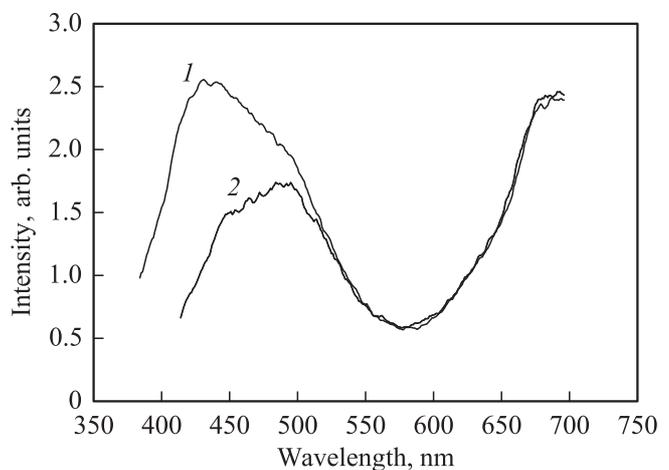


Рис. 3. Спектры флуоресценции образца с концентрацией 12 mM при возбуждении на длине волны 360 (1) и 385 nm (2).

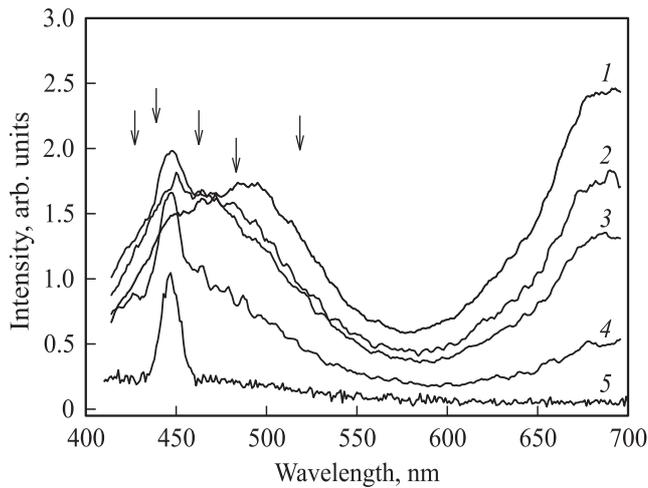


Рис. 4. Спектры флуоресценции растворов с концентрацией CdS, равной 12 (1), 6 (2), 4 (3) и 1 mM (4). 5 — рамановский пик воды. Длина волны возбуждения 385 nm.

3. Обсуждение результатов

Согласно теории [13], для КТ $A^{II}B^{IV}$ в спектре поглощения должен быть узкий пик в окрестности экситонных переходов. При высокой температуре он „погружается“ в широкий фон, обусловленный взаимодействием экситона с локальными колебаниями решетки и неоднородностью кристаллической структуры. Вследствие этого в исследованных спектрах наблюдается не узкий пик, а широкая ступенька.

Наличие дефектов кристаллической решетки приводит к появлению локальных уровней электронного возбуждения. Эти уровни при малых концентрациях дефектов могут быть сравнительно слабо представлены в спектре поглощения. Однако в люминесценции их роль может быть существенной благодаря возможности передачи энергии экситонам электронам дефекта с последующим их высвечиванием [14].

Спектры флуоресценции состоят из широких пиков в области от 430 до 530 nm и выше 630 nm. Общая ширина пиков может быть объяснена несколькими причинами. Во-первых, частицы в растворе не являются монодисперсными по размеру, и из-за размерного сдвига линии являются уширенными. Во-вторых, для полупроводниковых КТ $A^{II}B^{IV}$ при комнатной температуре характерно довольно сильное экситон-фононное взаимодействие и связанное с ним неоднородное уширение. Если неоднородное уширение велико, наложение фононных крыльев, отвечающих вкладу разных центров, приводит как в спектре эмиссии, так и в спектре поглощения к появлению широких и бесструктурных пиков.

При анализе спектров флуоресценции можно выделить несколько линий в коротковолновой области, которые в той или иной степени присутствуют во всех спектрах: 430 nm (2.89 eV), 442 nm (2.81 eV), 465 nm (2.67 eV), 485 nm (2.56 eV), 495 nm (2.51 eV), 511 nm

(2.43 eV) (стрелки на рис. 4). Неоднородность спектров и наличие нескольких компонент могут быть обусловлены присутствием в структуре нескольких типов центров люминесценции. Кроме того, наблюдается большой Stokes сдвиг, характерный для КТ полупроводников $A^{II}B^{IV}$ в режиме среднего и сильного конфайнмента. Для монокристаллического CdS излучение при межзонной рекомбинации имеет длину волны 517 nm. Для изучаемых КТ CdS наблюдается синий сдвиг, т.е. уменьшение длины волны излучения.

Изменение длины волны возбуждения приводит к изменению относительной интенсивности пиков флуоресценции в области 430–530 nm (рис. 3). При увеличении длины волны возбуждающего излучения уменьшается интенсивность коротковолновых пиков, особенно пика в области 430 nm, при этом эмиссия выше 530 nm не изменяется. Таким образом, изменение энергии возбуждения приводит к изменению интенсивности излучения, связанного с релаксацией свободных электронов, миграцией, захватом экситонов на мелкие ловушки и их рекомбинацией. При этом интенсивность рекомбинаций с участием глубоких уровней не меняется.

В работе [10] было проанализировано изменение интенсивности длинноволнового пика флуоресценции и обнаружено концентрационное тушение этого пика. В настоящей работе удалось подробнее изучить флуоресценцию в области длин волн менее 550 nm и проанализировать поведение коротковолновых пиков. При уменьшении концентрации КТ CdS в спектре излучения раствора увеличивается относительный вклад пика на длине волны 447 nm (рис. 4). При исследовании воды, использованной для разбавления образцов, на этой длине волны обнаружен рамановский пик молекулы воды. На рис. 5 представлены спектры флуоресценции образцов, полученные после вычитания рамановского

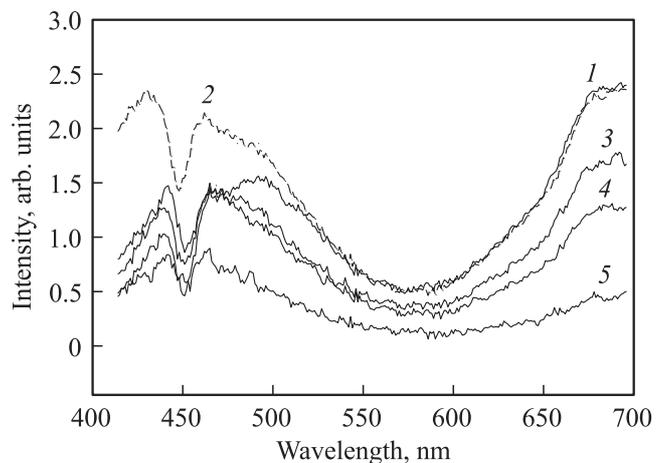


Рис. 5. Спектры флуоресценции растворов с разной концентрацией CdS после вычитания рамановского пика воды: 1 (штриховая линия) — спектр раствора с концентрацией 12 mM, длина волны возбуждения 360 nm; 2 — 12 mM, 3 — 6, 4 — 4, 5 — 1 mM, длина волны возбуждения 385 nm.

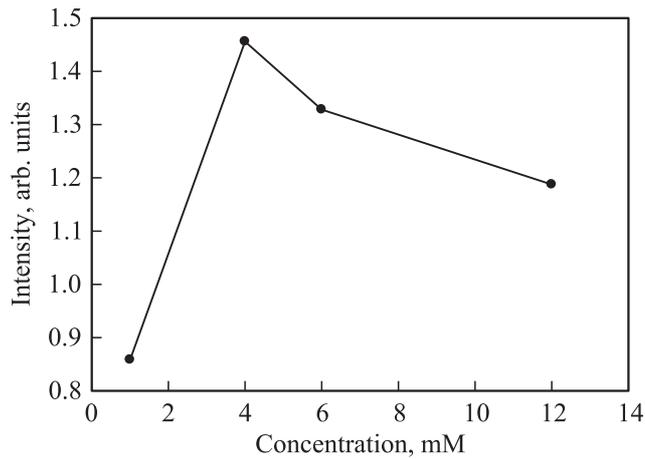


Рис. 6. Изменение интенсивности пика с максимумом на длине волны 430 nm в зависимости от концентрации коллоидного раствора CdS.

спектра. Форма истинных спектров флуоресценции может несколько отличаться от формы спектров, полученных прямым вычитанием, однако такие спектры дают представление о существовании пиков в той или иной области. В исследованной области можно выделить два относительно узких пика: 430 и 442 nm. В квантовых точках при комнатной температуре трудно ожидать излучения, связанного с аннигиляцией свободных экситонов, однако возможны фонные повторения и аннигиляция связанных экситонов. Вероятно, пики в этой области можно отнести к рекомбинациям такого типа.

При увеличении концентрации CdS изменяется соотношение интенсивностей коротковолновых и длинноволновых пиков для каждой концентрации (рис. 5). Пик 485 nm трудноразличим для трех разбавленных растворов, но его поведение аналогично поведению длинноволнового пика. На рис. 6 показано изменение интенсивности пика с максимумом на длине волны 430 nm в зависимости от концентрации. Интенсивность излучения на этой длине волны сначала растет в диапазоне концентраций от 1 до 4 mM, а затем при увеличении концентрации спадает. Таким образом, наблюдается концентрационное тушение, причем значение концентрации с максимальной интенсивностью соответствует значению, определенному в работе [10] для длинноволнового пика, и составляет 4 mM.

В целом с уменьшением концентрации происходит изменение относительной интенсивности коротковолновых и длинноволновых пиков: увеличение интенсивности коротковолновых пиков по сравнению с длинноволновым пиком для той же концентрации. Быстрее всего с уменьшением концентрации убывает пик 485 nm, далее (по мере уменьшения скорости убывания) — пики 675 и 430 nm. При минимальной концентрации самый коротковолновый пик — 430 nm — оказывается самым интенсивным из всех для этого значения концентрации. Видимо, с уменьшением концентрации снижается воз-

можность миграции возбуждений по различным квантовым точкам и вероятность передачи их на локальные уровни. Другими словами, чем меньше концентрация, тем меньше возможность миграции возбуждений по квантовым точкам, меньше вероятность переходов на глубокие донорно-акцепторные уровни, и излучение происходит в основном с участием экситонных и мелких донорно-акцепторных уровней.

Для изучения флуоресценции КТ CdS в коротковолновой области был получен 3D-спектр в области возбуждения от 300 до 515 nm и эмиссии от 420 до 560 nm (рис. 7). Наиболее интенсивный пик эмиссии в области 420–440 nm (2.9 eV) наблюдается при возбуждении на длинах волн 320–330 nm. Максимальная интенсивность флуоресценции получена при длине волны возбуждения в области 490–510 nm.

Отмечается уменьшение стока сдвига длинноволновых пиков по сравнению со сдвигом для коротковолновых пиков. Для эмиссии, связанной с локализованными экситонами, характерен большой стоков сдвиг. Таким образом, длинноволновые пики можно отнести к переходам, связанным с рекомбинацией свободных носителей при участии мелких и глубоких ловушек, обусловленных собственными дефектами атомной структуры, а коротковолновые связать с рекомбинацией локализованных экситонов.

При уменьшении концентрации КТ CdS интенсивность длинноволновых пиков быстро снижается, что свидетельствует о незначительной концентрации дефектов в отдельной КТ. При максимальной изученной концентрации интенсивность их выше, чем интенсивность экситонных пиков. Причиной может быть миграция и локализация возбуждений на этих дефектах. Следствием миграции и безызлучательной релаксации на ловушках является и концентрационное тушение.

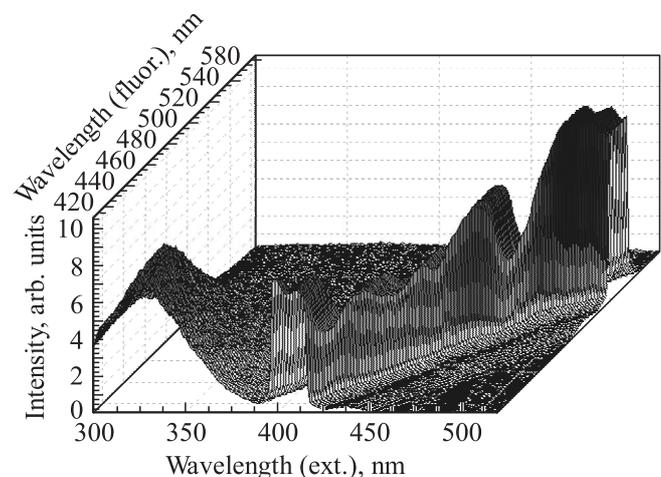


Рис. 7. 3D-спектр флуоресценции коллоидного раствора КТ CdS. На спектре представлена зависимость интенсивности эмиссии в диапазоне 410–570 nm от длины волны возбуждения (300–515 nm).

4. Заключение

Таким образом, нами изучены оптические свойства стабильного коллоидного раствора КТ CdS различных концентраций. Максимальная интенсивность эмиссии КТ зафиксирована при длине волны возбуждения в области 490–510 nm. В спектрах флуоресценции наблюдаются коротковолновые пики, связанные с релаксацией электронов из валентной зоны, а также с рекомбинацией локализованных экситонов, и длинноволновые пики, связанные с переходами при участии мелких и глубоких локализованных состояний, образованных собственными дефектами кристаллической решетки. Широкий пик в области 420–440 nm представляет собой совокупность экситонных пиков и их фононных повторений для частиц с различными размерами. Интенсивность коротковолновых пиков зависит от энергии возбуждения. Относительный вклад этих пиков возрастает при уменьшении концентрации КТ CdS. Наблюдается концентрационное тушение этих пиков.

Список литературы

- [1] X.S. Zhao, J. Schroeder, P.D. Persant, T.G. Bilodeau. *Phys. Rev. B* **43**, 15, 12 580 (1991).
- [2] A.E. Abken, D. Halliday, K. Durose. *J. Appl. Phys.* **105**, 064 515 (2009)
- [3] K. Subba Ramaiah, R.D. Pilkington, A.E. Hill, R.D. Tomlinson, A.K. Bhatnagar. *Mater. Chem. Phys.* **68**, 22 (2001).
- [4] J. Gutowski, K. Sebald, T. Voss. In: *Landolt-Bornstein, Semiconductors new data and updates for II–VI compounds / Ed. U. Rossler. Springer-Verlag, Berlin–Heidelberg, Germany (2008). V. III/44B.*
- [5] А.А. Ремпель, А.А. Валеева, Н.С. Кожевникова. *Письма в ЖЭТФ* **92**, 167, (2010).
- [6] J.K. Cooper, J. Cao, J.Z. Zhang. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5**, 7544 (2013).
- [7] A. Rempel, A. Magerl. *Acta Cryst. A* **66**, 479 (2010).
- [8] С.В. Ремпель, А.А. Подкорытова, А.А. Ремпель. *ФТТ* **56**, 3, 549 (2014).
- [9] В.П. Анаников, Л.Л. Хемчян, Ю.В. Иванова, В.И. Бухтияров, А.М. Сорокин, И.П. Просвирина, С.З. Вападзе, А.В. Медведько, В.Н. Нуриев, А.Д. Дильман, В.В. Левин, И.В. Коптюг, К.В. Ковтунов, В.В. Живонитко, В.А. Лихолобов, А.В. Романенко, П.А. Симонов, В.Г. Ненайденко, О.И. Шматова, В.М. Музалевский, М.С. Нечаев, А.Ф. Асаченко, О.С. Морозов, П.Б. Джеваков, С.Н. Осипов, Д.В. Воробьева, М.А. Топчий, М.А. Зотова, С.А. Пономаренко, О.В. Борщев, Ю.Н. Лупоносков, А.А. Ремпель, А.А. Валеева, А.Ю. Стахеев, О.В. Турова, И.С. Машковский, С.В. Сысолятин, В.В. Малыгин, Г.А. Бухтиярова, А.О. Терентьев, И.Б. Крылов. *Успехи химии* **83**, 10, 885 (2014).
- [10] А.А. Лемке, А.А. Ремпель. *ЖОХ* **82**, 10, 1596 (2012).
- [11] А.А. Ремпель, Н.С. Кожевникова, С.В. Ремпель. *Изв. АН. Сер. хим.* **2**, 400 (2013).
- [12] С.В. Ремпель, А.А. Разводов, М.С. Небогатиков, Е.В. Шишкина, В.Я. Шур, А.А. Ремпель. *ФТТ* **55**, 3, 567 (2013).
- [13] В.М. Агранович. *Теория экситонов. Наука, М. (1968). 382 с.*
- [14] В.М. Агранович, Д.М. Галанин. *Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах. Наука, М. (1978). 383 с.*