

02

Электрон-фононное взаимодействие в композитах с коллоидными квантовыми точками: исследование методами люминесцентной спектроскопии и комбинационного рассеяния света

© К.Р. Каримуллин^{1,2,3}, А.И. Аржанов^{1,2}, Н.В. Суровцев⁴, А.В. Наумов^{1,2,3}

¹ Институт спектроскопии РАН,
108840 Москва, Троицк, Россия

² Московский педагогический государственный университет,
119435 Москва, Россия

³ Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН,
Троицкое обособленное подразделение, включающее «Троицкий Технопарк ФИАН»,
108840 Москва, Троицк, Россия

⁴ Институт автоматизации и электрометрии Сибирского отделения РАН,
630090 Новосибирск, Россия

e-mail: kamil@isan.troitsk.ru

Поступила в редакцию 20.08.2021 г.

В окончательной редакции 06.09.2021 г.

Принята к публикации 14.09.2021 г.

По спектрам люминесценции, зависящим от температуры, определены параметры электрон-фононного взаимодействия (фактор Хуанга-Риса, средняя энергия фононов) для нанокompозитов с коллоидными квантовыми точками CdSe/CdS/ZnS (на поверхности стеклянной подложки, в тонкой полимерной пленке полиизобутилена и в замороженном коллоидном растворе в толуоле). Измеренные значения проанализированы в сравнении с модельными расчетами и данными, полученными с использованием техники низкочастотного комбинационного рассеяния света. Обнаружено, что в случае застеклованного коллоидного раствора квантовых точек в толуоле эффект матрицы приводит к заметному изменению параметров электрон-фононного взаимодействия.

Ключевые слова: квантовая точка, нанокompозит, полимер, фонон, электрон-фононное взаимодействие.

DOI: 10.21883/OS.2022.01.51902.42-21

Введение

Современная фотоника и ее разнообразные междисциплинарные приложения требуют решения широкого круга задач, среди которых особое место занимают инжиниринг новых наноструктурированных материалов с заданными (управляемыми) свойствами и развитие методов исследования таких систем [1]. Одним из уникальных новых материалов, которые становятся основой все большего количества новых технологий, являются полупроводниковые нанокристаллы (квантовые точки, КТ). Актуальной фундаментальной задачей в этой области стало исследование фотофизических свойств и внутренней динамики нанокompозитов на основе КТ [2]. Значительные усилия в настоящее время направлены на поиск и изучение новых люминофоров [3] и подходящих твердотельных матриц для синтеза функциональных материалов на основе КТ, например полимеров [4], жидких кристаллов [5], гибридных структур [6].

Квантовые точки имеют ряд специфических фотофизических и спектральных свойств, которые определяются их структурой, размерами и микроскопическими особенностями взаимодействия со средой. Совокупность этих свойств обуславливает широкую область приме-

нения КТ в физике, материаловедении, биологии и медицине [7]. Разработка новых материалов на основе КТ требует изучения на фундаментальном уровне динамических процессов в КТ, тогда как поиск новых люминесцентных меток связан с прояснением вопроса о взаимодействии КТ с твердыми матрицами, в частности, электрон-фононном взаимодействии [8–11]. Одним из наиболее эффективных методов исследования динамических свойств примесных твердотельных материалов является спектроскопия фотонного эха [12–14], однако классическая люминесцентная спектроскопия, дополненная температурными измерениями, также может быть эффективной в исследованиях такого типа [15]. Потенциал данной техники существенно расширяется при совместном использовании других экспериментальных техник, в частности, низкочастотного комбинационного рассеяния света (КРС), где колебательные характеристики (энергия фононов) могут быть измерены напрямую [16].

Образцы и методы исследования

Ранее нами были исследованы образцы, представляющие собой тонкие слои двухфазовых коллоидных

КТ CdSe/CdS/ZnS, высаженных на стеклянную подложку [14,17,18]. В настоящей работе исследованы те же самые КТ, внедренные в твердые матрицы: замороженный толуол и полиизобутилен (ПИБ). Для изготовления композитов использовали высококонцентрированный раствор КТ CdSe/CdS/ZnS в толуоле (96 mg/ml, производство QD-Light, Россия). Тонкая пленка ПИБ была изготовлена методом центрифугирования на стеклянной подложке из смеси полимера с раствором КТ с последующим удалением растворителя в вакуумной печи.

Для того чтобы разделить вклады в оптическую дефазировку процессов взаимодействия КТ с матрицей и процессов внутри самих КТ, были измерены зависимости спектров люминесценции нанокompозитов от температуры. В качестве источника излучения для возбуждения люминесценции образцов использовали полупроводниковый лазерный модуль с длиной волны 515 nm и выходной мощностью 200 mW. Излучение ослабляли нейтральными фильтрами и фокусировали на образце с помощью объектива. Для измерения спектров люминесценции в диапазоне температур от 24 до 300 K использовали гелиевый криостат РТИ (Черноголовка). При помощи температурного контроллера Lakeshore DRC-91C и системы маностатирования измерительной камеры криостата были выполнены прецизионные температурные измерения с минимальным шагом 0.2 K. Спектры люминесценции образцов регистрировали с помощью компактного волоконного спектрометра (Oto Photonics, Китай).

Анализ спектров люминесценции нанокompозитов с КТ, зависящих от температуры

Для всех образцов были измерены спектры люминесценции в широком диапазоне температур. Спектры представляют собой симметричные полосы, соответствующие экситонной люминесценции, с шириной порядка 20–30 nm. В зависимости от матрицы-основы композита спектры отличались положением максимума пика экситонной люминесценции (энергии экситона). При понижении температуры максимумы экситонных полос в спектрах люминесценции смещались в УФ область спектра. На рис. 1 показаны зависимости энергии экситона от температуры для трех образцов КТ CdSe/CdS/ZnS: высаженных на поверхность стеклянной подложки (кривая 1), внедренных в полиизобутилен (кривая 2) и в замороженный толуол (кривая 3).

Как показал анализ литературы, впервые зависимость ширины запрещенной зоны от температуры для объемных полупроводников была эмпирически описана Варш-

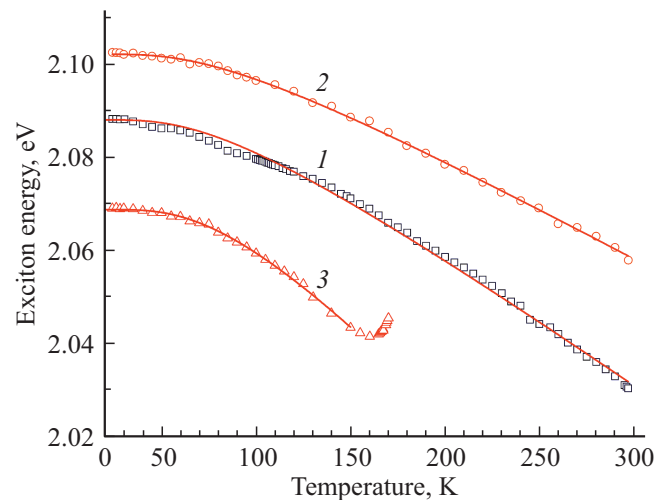


Рис. 1. Температурные зависимости положения максимума спектра люминесценции (энергии экситона) для нанокompозитов на основе КТ CdSe/CdS/ZnS, высаженных на поверхность стеклянной подложки (1), внедренных в ПИБ (2), внедренных в замороженный толуол (3), и их аппроксимация (сплошные линии) с использованием формулы (2).

ни [19] в виде

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{\beta + T}, \quad (1)$$

где $E_g(0)$ — ширина запрещенной зоны при 0 K, α и β — параметры.

Однако это соотношение малоинформативно для исследования параметров электрон-фононного взаимодействия КТ с матрицей [20]. В работе О’Доннелла и Чена [21] была выведена аналитическая формула для описания зависимости от температуры:

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{2SE_{LO}}{\exp\left(\frac{E_{LO}}{kT}\right) - 1}, \quad (2)$$

которая содержит дополнительные параметры, характеризующие силу электрон-фононного взаимодействия — S (фактор Хуанга-Риса) и среднюю энергию фононов при релаксации электронного возбуждения E_{LO} .

Путем аппроксимации полученных в эксперименте температурных зависимостей энергии экситона формулой (2) были получены значения параметров электрон-фононного взаимодействия для разных образцов с КТ (таблица).

Полученные значения ширины запрещенной зоны $E_g(0)$ практически одинаковы для всех образцов и соответствуют ширине запрещенной зоны для объемного полупроводника и наночастиц CdSe [22]. Исследования показывают, что величина $E_g(0)$ может довольно сильно варьироваться в зависимости от концентрации КТ в конкретном образце [23], и это обстоятельство также

Параметры электрон-фононного взаимодействия для нанокompозитов с КТ CdSe/CdS/ZnS, вычисленные на основе анализа спектров люминесценции, зависящих от температуры, и спектров КРС

Образец	$E_g(0)$, eV	S	E_{LO} , cm^{-1}	Частота линии в спектре КРС, cm^{-1}
КТ/ПИБ	2.10 ± 0.02	1.31 ± 0.02	170 ± 3	206.1 ± 0.2
КТ на стекле	2.09 ± 0.02	1.67 ± 0.02	172 ± 4	205.5 ± 0.2
КТ/толуол	2.07 ± 0.02	2.66 ± 0.10	183 ± 5	—

необходимо учитывать, поскольку КТ по-разному распределяются внутри разных матриц. Ширина запрещенной зоны связана не только с энергетическим зазором между уровнями валентной зоны и зоны проводимости для объемного полупроводника, но и с размерами самих нанокристаллов. Для определения характерных размеров и состава используемых нами КТ были проведены дополнительные измерения с использованием просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ, ЦКП „Исследования наноструктурных, углеродных и сверхтвердых материалов“ ФГБНУ ТИСНУМ, Москва). На основе обработки изображений, полученных с ПЭМ, была построена статистика распределения нанокристаллов по размерам d . С использованием экспериментальных данных для зависимости энергии экситона от размеров КТ CdSe [24] был определен диапазон возможных значений $E_g(0)$: $2.04\text{--}2.16$ eV, что хорошо соответствует значениям $E_g(0)$, полученным в результате аппроксимации зависимостей спектров люминесценции композитов с КТ CdSe/CdS/ZnS от температуры.

Полученные значения фактора Хуанга-Риса S довольно сильно отличаются для разных образцов, т.е. наличие окружающей матрицы сильно влияет на параметры электрон-фононного взаимодействия. Наибольшее значение S получено для КТ, внедренных в толуол. Это может быть связано с влиянием термического расширения твердого толуола на электронно-колебательный спектр [20]. Кроме того, большое значение фактора Хуанга-Риса может быть связано с высокой концентрацией КТ.

Значения E_{LO} для разных образцов также отличаются, что может свидетельствовать о заметном эффекте гибридизации колебательных (фононных) мод — о взаимодействии излучающего ядра КТ не только с локальными фононами КТ, но и с фононами матрицы. Твердотельные матрицы, используемые для приготовления образцов, характеризуются собственным фононным спектром, что приводит к различиям в значениях средней энергии фононов E_{LO} , локализованных внутри КТ. Различия в параметрах электрон-фононного взаимодействия приводят к заметному изменению эффективной частоты локального фонона, что свидетельствует о сильном влиянии динамики матрицы на спектральные и люминесцентные свойства КТ. Последний вывод подтверждается поведением температурной зависимости замороженного толуола вблизи температуры стеклования (165 К). Характер

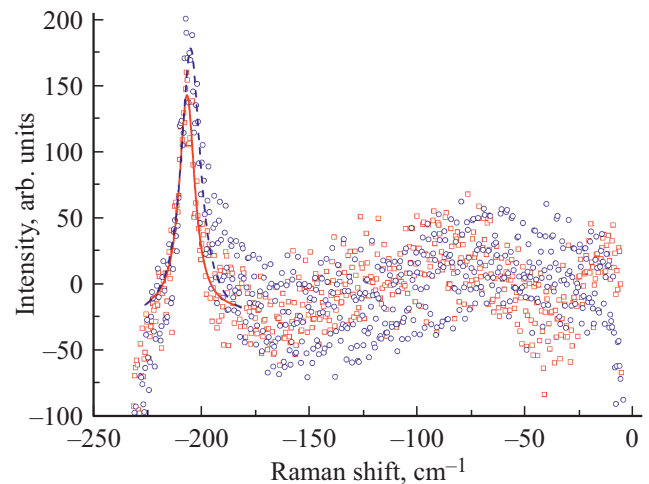


Рис. 2. Спектры КРС (антистоксова компонента; после вычитания фона) для КТ CdSe/CdS/ZnS на стеклянной подложке (красные квадраты) и КТ, внедренных в ПИБ (синие кружки), измеренные при комнатной температуре. Сплошной и штриховой линиями показаны результаты аппроксимации данных функцией Лоренца.

температурной зависимости радикально меняется, т.е. аномальная динамика матрицы в условиях фазового перехода начинает играть основную роль.

Анализ спектров люминесценции, зависящих от температуры, является косвенным методом получения информации о параметрах локализованных фононов. Для подтверждения полученных данных мы провели дополнительные измерения методом КРС. Низкочастотные спектры КРС в диапазоне от 6 до 230 cm^{-1} для тонкого слоя КТ на подложке и КТ, внедренных в ПИБ (рис. 2), измеряли при комнатной температуре на спектрометре TriVista 777 с использованием твердотельного лазера Millennia (532 nm) в ИАЭ СО РАН. Паразитная засветка от лазера подавлялась при помощи монохроматора [25] (подробное описание используемой техники для низкочастотной спектроскопии КРС см., например, в [26]). Для исследуемых образцов в спектре КРС в области $205\text{--}206$ cm^{-1} обнаружены полосы, что хорошо соответствует оценкам величины E_{LO} по спектрам люминесценции. Дополнительную информацию о влиянии матрицы на колебательные спектры нанокompозитов могут дать измерения энергии не только продольных (LO), но и

поперечных TO -фононных мод [27]. Для оболочек из широкозонного полупроводника CdS и ZnS , органических лигандов и окружающей полимерной матрицы эти компоненты находятся в другом частотном диапазоне. Кроме того, может происходить гибридизация фононных мод [28].

Параметры, полученные из анализа зависящих от температуры спектров люминесценции нанокompозитов с коллоидными КТ, хорошо согласуются с модельными расчетами и результатами других исследований, что свидетельствует об адекватности выбора модели и достоверности полученных данных.

Заключение

Для композитов на основе коллоидных КТ $CdSe/CdS/ZnS$ в широком диапазоне низких температур (от 24 до 300 К) были измерены температурные зависимости положения спектра люминесценции, связанного с энергией экситона и шириной запрещенной зоны. В рамках модели электрон-фононного взаимодействия определены значения энергии локализованных фононов и фактора Хуанга-Риса. Указанные параметры найдены для трех систем: КТ, высаженные на поверхность стекла методом шаберного нанесения, тонкая полимерная (ПИБ) пленка с внедренными КТ, тонкий (толщиной около 1 nm) слой замороженного (застеклованного) коллоидного раствора КТ в толуоле. Заметное отличие параметров найдено для КТ в замороженном толуоле, что может свидетельствовать об эффекте гибридизации мод. В этом же образце выявлено аномальное температурное поведение вблизи температуры стеклования образца. Результаты, полученные методами люминесцентной спектроскопии, хорошо коррелируют с данными по низкочастотному КРС в тех же материалах. Развитый подход позволяет изучать влияние матрицы на спектральные и фотофизические свойства нанокompозитов.

Финансирование работы

Исследование выполнено в рамках темы государственного задания Московского педагогического государственного университета „Физика наноструктурированных материалов: фундаментальные исследования и приложения в материаловедении, нанотехнологиях и фотонике“ при поддержке Министерства просвещения РФ (номер государственной регистрации: АААА-А20-120061890084-9). Развитие экспериментальной техники спектроскопии фотонного эха выполнено в рамках темы государственного задания Института спектроскопии РАН. Развитие экспериментальной техники люминесцентной микроскопии высокого разрешения выполнено в рамках темы государственного задания Физического института им. П.Н. Лебедева РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] А.М. Майорова. Фотоника, **12**, 134 (2018). DOI: 10.22184/1993-7296.2018.69.1.134.142
- [2] А.С. Мацукович, О.Ю. Наливайко, К.В. Чиж, С.В. Гапоненко. Журн. прикл. спектр., **86** (1), 84 (2019). [A.S. Matsukovich, S.V. Gaponenko, O.Y. Nalivaiko, K.V. Chizh. J. Appl. Spectr., **86**(1), 72 (2019). DOI: 10.1007/s10812-019-00783-8].
- [3] K.R. Karimullin, A.V. Naumov. J. Lumin., **152**, 15 (2014). DOI: 10.1016/j.jlumin.2014.01.069
- [4] A. Bobrovsky, V. Shibaev, S. Abramchuk, G. Elyashevitch, P. Samokhvalov, V. Oleinikov, K. Mochalov. Eur. Polymer. J., **82**, 93 (2016). DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2016.06.017
- [5] K.A. Magaryan, M.A. Mikhailov, K.R. Karimullin, M.V. Knyazev, I.Y. Eremchev, A.V. Naumov, I.A. Vasilieva, G.V. Klimusheva. J. Lumin., **169**, 799 (2016). DOI: 10.1016/j.jlumin.2015.08.064
- [6] М.С. Смирнов, О.В. Овчинников, И.В. Тайдаков, С.А. Амброзевич, А.Г. Витухновский, А.И. Звягин, Г.К. Усков. Опт. и спектр., **125** (2), 240 (2018). DOI: 10.21883/OS.2018.08.46367.65-18 [M.S. Smirnov, O.V. Ovchinnikov, A.I. Zvyagin, G.K. Uskov, I.V. Taidakov, S.A. Ambrozevich, A.G. Vitukhnovskii. Opt. Spectr., **125** (2), 249 (2018). DOI: 10.1134/S0030400X18080210].
- [7] С.Б. Бричкин, В.Ф. Разумов. Усп. хим., **85** (12), 1297 (2016). DOI: 10.1070/RCR4656 [S.B. Brichkin, V.F. Razumov. Russ. Chem. Rev., **85**, 1297 (2016). DOI: 10.1070/RCR4656].
- [8] P.X. Гайнутдинов, Л.Я. Набиева, А.И. Гарифуллин, А. Ширделхавар, А.А. Мутыгуллина, М.Х. Салахов. Письма в ЖЭТФ, **114** (4), 221 (2021). DOI: 10.31857/S1234567821160047
- [9] В.Б. Капустянык, С.И. Семак, С.Б. Бильченко, Ю.И. Элияшевский, Ю.В. Чорний, П.Ю. Демченко. Журн. прикл. спектр., **86** (4), 531 (2019). [V.B. Kapustianyk, S.I. Semak, S.B. Bilchenko, Y.I. Elyashevskyy, Y.V. Chorniy, P.Y. Demchenko. J. Appl. Spectr., **86** (4), 590 (2019). DOI: 10.1007/s10812-019-00864-8].
- [10] И.С. Езубченко, А.С. Трифонов, И.С. Осадько, И.Г. Прохорова, О.В. Снигирев, Е.С. Солдатов. Изв. РАН. Сер. физ., **76** (12) 1465 (2012). [I.S. Ezubchenko, A.S. Trifonov, I.S. Osad'ko, I.G. Prokhorova, O.V. Snigirev, E.S. Soldatov. Bull. RAS. Phys., **76** (12), 1310 (2012). DOI: 10.3103/S1062873812120088].
- [11] И.С. Осадько. Изв. РАН. Сер. физ., **83** (12), 1594 (2019). DOI: 10.1134/S0367676519120184
- [12] А.И. Аржанов, К.Р. Каримуллин, А.В. Наумов. Кр. общ. по физ. Физического института им. П.Н. Лебедева РАН, **45** (3), 39 (2018). [A.I. Arzhanov, K.R. Karimullin, A.V. Naumov. Bull. Lebedev Phys. Inst., **45**, 91 (2018). DOI: 10.3103/S1068335618030077].
- [13] К.Р. Каримуллин, А.И. Аржанов, А.В. Наумов. Изв. РАН. Сер. физ., **82** (11), 1620 (2018). DOI: 10.1134/S0367676518080197. [K.R. Karimullin, A.I. Arzhanov, A.V. Naumov. Bull. RAS. Phys., **82** (11), 1478 (2018). DOI: c10.3103/S1062873818080191].

- [14] K.R. Karimullin, A.I. Arzhanov, I.Yu. Eremchev, B.A. Kulnitskiy, N.V. Surovtsev, A.V. Naumov. *Laser Phys.*, **29** (12), 124009 (2019). DOI: 10.1088/1555-6611/ab4bdb
- [15] К.А. Магарян, К.Р. Каримуллин, И.А. Васильева, А.В. Наумов. *Опт. и спектр.*, **126** (1), 50 (2019). DOI: 10.21883/OS.2019.01.47052 [K.A. Magaryan, K.R. Karimullin, I.A. Vasil'eva, A.V. Naumov. *Opt. Spectr.*, **126** (1), 41 (2019). DOI: 10.1134/S0030400X19010107].
- [16] А.Г. Милёхин, Л.Л. Свешникова, Т.А. Дуда, Н.В. Суровцев, С.В. Адищев, Д.Р.Т. Цан. *Письма в ЖЭТФ*, **88** (12), 918 (2008). [A.G. Milekhin, L.L. Sveshnikova, T.A. Duda, N.V. Surovtsev, S.V. Adichtchev, D.R.T. Zahn. *JETP Lett.*, **88** (12), 799 (2008). DOI: 10.1134/S0021364008240053].
- [17] K.R. Karimullin, M.V. Knyazev, A.I. Arzhanov, L.A. Nurtdinova, A.V. Naumov. *J. Phys. Conf. Ser.*, **859**, 012010 (2017). DOI: 10.1088/1742-6596/859/1/012010
- [18] К.Р. Каримуллин, А.И. Аржанов, А.В. Наумов. *Изв. РАН. Сер. физ.*, **81** (12), 1581 (2017). DOI: 10.7868/S0367676517120043 [K.R. Karimullin, A.I. Arzhanov, A.V. Naumov. *Bull. RAS. Phys.*, **81** (12), 1396 (2017). DOI: 10.3103/S1062873817120164].
- [19] Y.P. Varshni. *Physica*, **34** (1), 149 (1967). DOI: 10.1016/0031-8914(67)90062-6
- [20] И.А. Вайнштейн, А.Ф. Зацепин, В.С. Кортов. *ФТТ*, **41** (6), 994 (1999). [I.A. Vainshtein, A.F. Zatsepin, V.S. Kortov. *Phys. Solid State*, **41** (6), 905 (1999). DOI: 10.1134/1.1130901].
- [21] K.P. O'Donnell, X. Chen. *Appl. Phys. Lett.*, **58** (25), 2924 (1991). DOI: 10.1063/1.104723
- [22] A. Al Salman, A. Tortschanoff, M.B. Mohamed, D. Tonti, F. van Mourik, M. Chergui. *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 093104 (2007). DOI: 10.1063/1.2696687
- [23] А.Е. Еськова, А.И. Аржанов, К.А. Магарян, К.Р. Каримуллин, А.В. Наумов. *Изв. РАН. Сер. физ.*, **84** (1), 48 (2020). DOI: 10.31857/S036767652001012 [A.E. Eskova, A.I. Arzhanov, K.A. Magaryan, K.R. Karimullin, A.V. Naumov. *Bull. RAS. Phys.*, **84** (1), 40 (2020). DOI: 10.3103/S1062873820010116].
- [24] S. Baskoutas, A.F. Terzis. *J. Appl. Phys.*, **99** (1), 013708 (2006). DOI: 10.1063/1.2158502
- [25] N.V. Surovtsev. *Optoelectron. Instrum. Data Process.*, **53**, 250 (2017). DOI: 10.3103/S8756699017030086
- [26] D.V. Leonov, S.V. Adichtchev, S.A. Dzuba, N.V. Surovtsev. *Phys. Rev. E*, **99**, 022417 (2019). DOI: 10.1103/PhysRevE.99.022417
- [27] R.M. Abozaid, Z.Z. Lazarevic, I. Radaviv, M. Gilic, D. Sevic, M.S. Rabasovic, V. Radojevic. *Opt. Mater.*, **92**, 405 (2019). DOI: 10.1016/j.optmat.2019.05.012
- [28] A.J. Mork, E.M.Y. Lee, N.S. Dahod, A.P. Willard, W.A. Tisdale. *J. Phys. Chem. Lett.*, **7**, 4213 (2016). DOI: 10.1021/acs.jpcclett.6b01659