

УДК 535.371, 537.9

**ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КВАНТОВЫХ
ТОЧЕК СУЛЬФИДА СВИНЦА**

А.П. Литвин, П.С. Парфенов, Е.В. Ушакова, А.В. Баранов

Исследованы размерные зависимости спектральных и кинетических параметров люминесценции квантовых точек сульфида свинца в широком спектральном диапазоне (0,8–2 мкм). Зарегистрированные времена жизни лежат в диапазоне 0,25–2,7 нс и уменьшаются с увеличением размера нанокристалла. Для объяснения больших времен жизни люминесценции рассмотрена трехуровневая модель с энергетическим уровнем в запрещенной зоне. Показано, что аномальная размерная зависимость времен жизни люминесценции может быть связана с существованием переходов как с понижением, так и повышением энергии при комнатной температуре.

Ключевые слова: квантовые точки, люминесценция, ближний ИК диапазон, времена жизни.

Введение

В последние несколько лет интенсивно исследуются квантовые точки (КТ) узкозонных полупроводников, в частности, КТ сульфида свинца (PbS). Оптические переходы в КТ PbS, в зависимости от размера КТ, охватывают как видимую, так и всю ближнюю инфракрасную (ИК) область спектра. Это объясняет тот факт, что КТ PbS являются многообещающим материалом для использования в самых раз-

ных приложениях. В первую очередь, это волоконно-оптические телекоммуникационные системы, солнечная энергетика, визуализация и мониторинг, биомедицинские приложения [1]. Также КТ халькогенидов свинца могут выступать в качестве хорошей модели КТ, поскольку относительно малые и практически одинаковые величины эффективных масс электронов и дырок позволяют исследовать режим сильного пространственного ограничения (конфайнмента) уже при достаточно больших размерах нанокристаллов.

Однако, несмотря на интенсивные исследования, имеющиеся экспериментальные данные во многом противоречивы и плохо согласуются с общепринятой теорией релаксации в КТ. Вследствие этого отсутствует детальное описание динамики процессов релаксации, крайне важное для разработки элементов фотоники и оптоэлектроники ИК диапазона на базе КТ. Самый наглядный пример расхождения – в оценке времен затухания люминесценции. Известно, что, вследствие эффекта диэлектрического экранирования, ожидаемые времена затухания люминесценции КТ PbS должны быть больше, чем, например, для КТ полупроводников группы A_2B_6 . В органических растворителях эта величина должна составлять порядка 250 нс. Однако имеются сообщения о регистрации необычно больших времен затухания, порядка 1–2 мкс [2, 3].

Для объяснения столь больших времен жизни была предложена модель, согласно которой люминесценция наблюдается с долгоживущего энергетического состояния вблизи дна зоны проводимости с энергией меньшей, чем энергия фундаментального перехода КТ PbS [4]. На существование такого состояния указывают эксперименты по наведенному поглощению [5] и значительный стоксов сдвиг [6]. Исследования, однако, ограничивались, в основном, КТ достаточно малого размера, не более 4–5 нм, что связано с трудностями проведения люминесцентных измерений в спектральном диапазоне далее 1,4 мкм. Данный факт значительно осложняет объяснение общих закономерностей динамики электронных возбуждений в КТ PbS. В связи с этим основной целью работы стало исследование спектральных и кинетических параметров люминесценции КТ PbS в диапазоне 0,8–2 мкм.

Эксперимент

Для изготовления нанокристаллов был применен высокотемпературный органометаллический синтез в органическом растворе – метод горячей инъекции. Реакция проводилась при температуре 150–300°C в атмосфере аргона, что позволило синтезировать КТ PbS диаметром 2,5–9 нм. Все образцы были приготовлены в виде растворов в тетрахлометане с концентрацией порядка 10^{-9} моль/м³.

Для исследования энергетической структуры, поглощательной способности и концентрации растворов КТ PbS использовался спектрофотометр Shimadzu UV-3600. Для проведения спектрофлуориметрических измерений был использован оригинальный экспериментальный комплекс для получения спектров люминесценции в ближнем ИК диапазоне [7, 8], построенный на основе монохроматора Acton SP-2558 с апертурой $f/6,5$, фокусным расстоянием 500 мм и дифракционной решеткой 150 мм^{-1} . Сфокусированное излучение твердотельного лазера с длиной волны 532 нм направляется на кювету с раствором. Люминесцентное излучение собирается по 90°-ной схеме. В качестве приемника используется InGaAs фотодиод (G5852-21) фирмы Hamamatsu расширенного (0,9–2,1 мкм) спектрального диапазона, охлаждаемый до –20°C и включенный в фотогальваническом режиме. Для получения истинных спектров люминесценции была проведена прецизионная калибровка экспериментального комплекса по спектру абсолютно черного тела [8].

Для измерений времен затухания люминесценции была создана оригинальная установка на основе пикосекундного импульсного лазера (PicoQuant LDH-P-C-640B, 100 пс, 0,4 нДж), скоростного InGaAs фотодиода (Femto® HCA-S-200M-IN) и осциллографа (Tektronix TDS-2002), позволяющего регистрировать времена затухания в диапазоне 20 нс–10 мкс на длинах волн 800–1700 нм [9]. Для достижения отношения сигнал/шум, необходимого для уверенного измерения времен затухания вплоть до нескольких микросекунд, в среде программирования LabView разработана программа, считывающая с осциллографа результаты аппаратного усреднения и позволяющая проводить процедуру дополнительного накопления сигналов вплоть до 10^6 измерений.

Результаты и обсуждение

Для КТ PbS диаметром 2,5–9 нм проведены измерения спектров поглощения и люминесценции. Для всех образцов по спектрам поглощения и люминесценции определялся стоксов сдвиг. При этом наблюдалась характерная зависимость: значительный стоксов сдвиг вплоть до 350 мэВ для наименьших КТ и незначительный стоксов сдвиг для самых больших нанокристаллов.

Для КТ PbS диаметром 2,8–7,5 нм проведены измерения времен затухания люминесценции. В связи с тем, что средняя плотность мощности возбуждающего излучения не превышала 200 мкВ/см^2 , что необходимо для обеспечения одноэлектронного режима возбуждения, запись кривых затухания проводилась при усреднении по 1 млн измерений. Кривые затухания хорошо описывались одноэкспоненциальной зависимостью с постоянной времени 0,25–2,7 мкс, сильно зависящей от размера нанокристалла. Зарегистрированные времена жизни на порядок превышают предсказываемые теорией. Кроме того, на-

блюдается аномальная зависимость уменьшения времени жизни люминесценции с увеличением размера КТ (увеличением длины волны соответствующего энергетического перехода).

Наблюдаемые размерные зависимости времен жизни люминесценции и стокового сдвига представлены на рис. 1. Большие величины стокового сдвига могут свидетельствовать о том, что люминесценция протекает не с первого возбужденного состояния, а с некоторого энергетического уровня, располагающегося внутри запрещенной зоны (below-gap state). Положение этого уровня находится в зависимости от величины энергии конфинмента и соответственно размера КТ. Большие времена жизни люминесценции могут быть связаны именно с этим энергетическим состоянием, собственное время жизни которого может намного превышать время жизни фундаментального перехода.

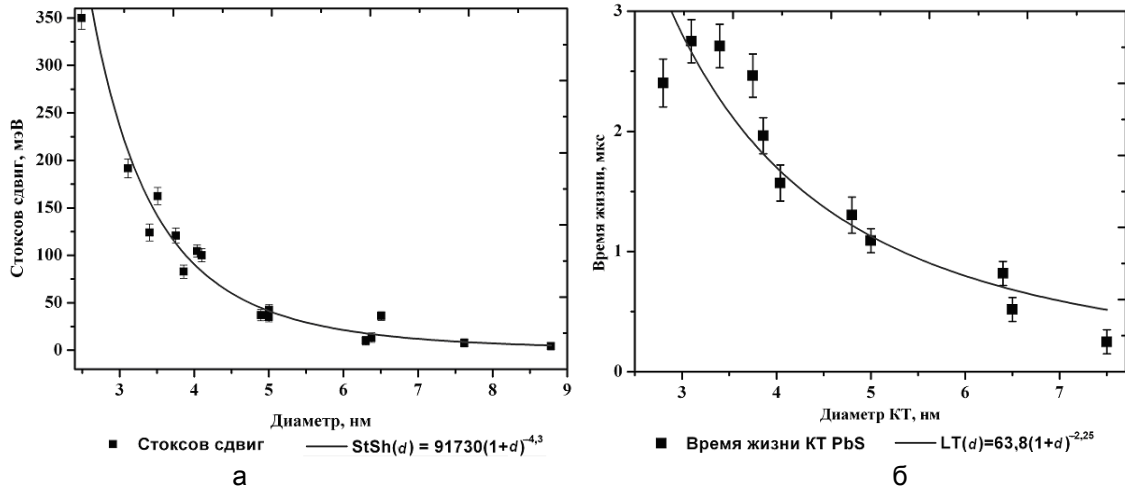


Рис. 1. Размерные зависимости стокового сдвига (а) и времен жизни люминесценции (б)

Моделирование

Для объяснения наблюдаемых экспериментально результатов авторами рассмотрена модель трехуровневой системы, в которой излучательная рекомбинация может происходить с уровней S_1 и S_2 . Собственное время жизни уровня S_1 предполагается соответствующим расчетному для фундаментального перехода, уровня S_2 – на порядок больше, что связано с регистрацией микросекундных времен жизни люминесценции для КТ малого размера. Схематически модель трехуровневой системы изображена на рис. 2, а. Уровни S_1 и S_2 связаны скоростями безызлучательных переходов k_{12} и k_{21} . Поскольку измерения проводились при комнатной температуре, следует учитывать переходы как с понижением, так и с повышением энергии. Другими словами, при малой величине энергетического зазора может иметь место обратное термическое возбуждение электрона на уровень S_1 . Так, скорость k_{21} может быть выражена в виде

$$k_{21} = A \cdot \exp\left(-\frac{dE}{kT}\right),$$

где A – константа, dE – величина энергетического зазора, k – постоянная Больцмана, T – температура в кельвинах. Можно получить выражение, описывающее отношение эффективностей люминесценции с каждого из уровней S_1 и S_2 :

$$\frac{\varphi_{S_1}}{\varphi_{S_2}} = \frac{k_{10}}{k_{12}} + A \cdot \exp\left(-\frac{dE}{kT}\right) \cdot \frac{k_{10} \cdot (2k_{12} + k_{10})}{k_{20} \cdot k_{12} \cdot (k_{10} + k_{12})},$$

где φ_{S_1} и φ_{S_2} – эффективности люминесценции с уровней S_1 и S_2 соответственно; k_{10} и k_{20} – скорости излучательной рекомбинации с уровней S_1 и S_2 соответственно. Здесь φ_{S_2} включает в себя как «собственную» люминесценцию, так и люминесценцию, связанную с термической активацией электронов с уровня S_2 . При этом под эффективностью люминесценции понимается величина $\varphi = \frac{\tau}{\tau_r}$, где τ – время жизни;

τ_r – радиационное время жизни данного энергетического уровня, т.е. фактически квантовый выход с данного энергетического состояния. Эффективность этих процессов во многом зависит от скоростей безызлучательных переходов k_{12} и k_{21} , при расчете положено $A = k_{12} = 10^{10} \text{ c}^{-1}$. На основании экспериментальных данных о стоковом сдвиге можно сделать предположение об относительном положении энергетических уровней S_1 и S_2 и построить зависимость эффективностей люминесценции с двух энергетических уровней от размера нанокристалла (рис. 2, б). Как видно, для КТ малого размера будет превалировать люминесценция с нижнего энергетического состояния, для КТ большого размера – с верхнего. С учетом того, что время жизни энергетического уровня S_2 на порядок больше, нежели время жизни основ-

ного уровня S_1 , полученный результат согласуется с наблюдаемой экспериментально размерной зависимостью времен жизни люминесценции КТ PbS. Наличие двух каналов люминесценции должно проявляться в спектрах люминесценции в виде уширения и асимметрии полос люминесценции. Однако, как видно на рис. 2, б, отношения эффективностей имеют очень резкие зависимости, поэтому заметный вклад обе компоненты могут вносить лишь для КТ среднего размера, что и наблюдается в эксперименте (рис. 2, в).

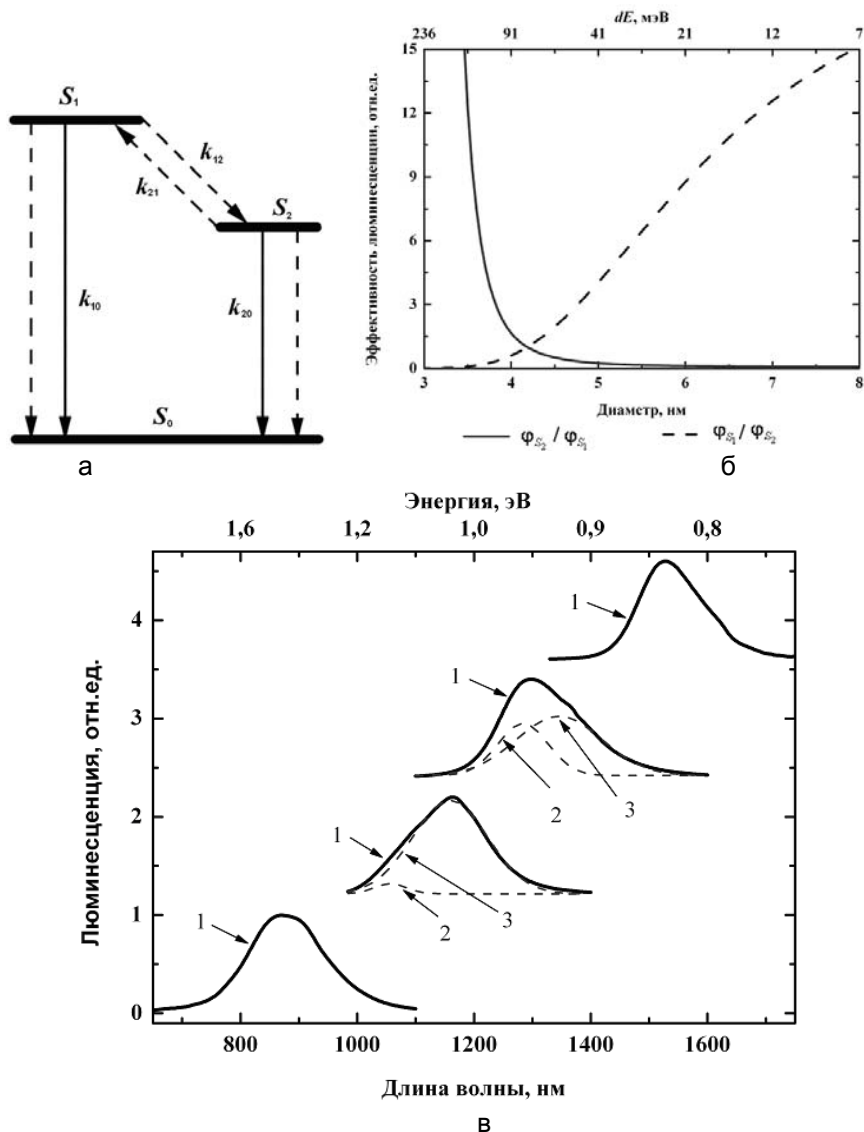


Рис. 2. Модель трехуровневой системы (а); отношения эффективностей люминесценции с уровнями S_1 и S_2 (б); контуры полос люминесценции (1) и разложение их двумя гауссовыми функциями (2, 3) (в)

Измерение времен затухания люминесценции проводилось при комнатной температуре и с использованием нерезонансного возбуждения, поэтому возможно описание кинетических процессов без применения строгого квантового формализма. Кроме того, многократно наблюдается ансамбль идентичных (за исключением дисперсии по размерам) КТ. По этой причине возможно введение населенностей состояния и составление скоростных уравнений [10]. Уравнения для населенностей в данной системе могут быть представлены в следующем виде:

$$\begin{cases} \frac{dN_1}{dt} = -k_1 \cdot N_1 + k_{21} \cdot N_2, \\ \frac{dN_2}{dt} = k_{12} \cdot N_1 - k_2 \cdot N_2, \end{cases}$$

причем $k_1 = k_{10} + k_{12}$, $k_2 = k_{20} + k_{21}$. Система имеет точное решение:

$$N_{1,2}(t) = N_{1,2}(t_0) \cdot \exp(s_{1,2}t) + N_{2,1}(t_0) \frac{k_2 - k_1 \pm \sqrt{(k_1 - k_2)^2 + 4k_{12}k_{21}}}{2k_{12}} \cdot \exp(s_{2,1}t),$$

где $N_{1,2}(t_0)$ – населенность энергетических уровней S_1 и S_2 в начальный момент времени. Видно, что в общем случае для каждого уровня наблюдается биэкспоненциальная зависимость распада населенности, однако скорости совпадают, и закон затухания фотолюминесценции может быть представлен как

$$PL(t) = A_1 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right),$$

$$\tau_{1,2} = 2 \cdot \left[k_1 + k_2 \pm \sqrt{(k_1 - k_2)^2 + 4k_{12}k_{21}} \right]^{-1}.$$

Для того чтобы выразить собственные времена жизни для уровней S_1 и S_2 , используем «золотое правило» Ферми и учтем также эффект диэлектрического экранирования:

$$k_{10} = \tau_0(S_1)^{-1} = \frac{2e^2 \sqrt{\varepsilon_1} \omega}{3mc^3 \hbar} \cdot \frac{2P^2}{m} \cdot \left(\frac{3\varepsilon_1}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1} \right)^{-2},$$

$$k_{20} = \tau_0(S_2)^{-1} = C \cdot \frac{2e^2 \sqrt{\varepsilon_1} \frac{E - dE}{\hbar}}{3mc^3 \hbar} \cdot \frac{2P^2}{m} \cdot \left(\frac{3\varepsilon_1}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1} \right)^{-2},$$

где e и m – заряд и масса электрона; ε_1 и ε_2 – диэлектрические проницаемости PbS (17,2) и CCl_4 (2,2); ω – частота фундаментального перехода; c – скорость света; \hbar – постоянная Планка; $\frac{E - dE}{\hbar}$ соответ-

ствует частоте перехода с уровня S_2 ; параметр $\frac{2P^2}{m}$ равен 3 эВ для PbS; C – константа.

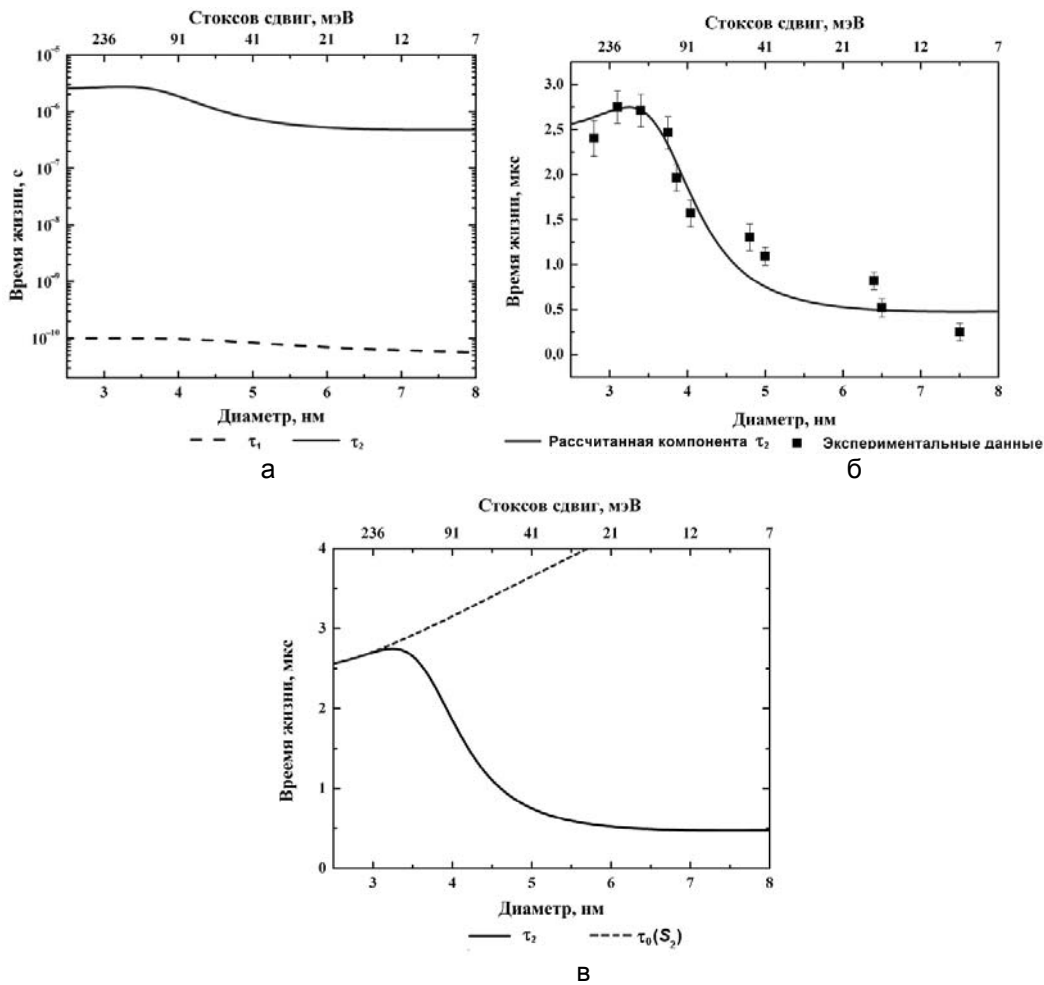


Рис. 3. Зависимость быстрой и медленной компонент времени затухания от размера КТ (а); сравнение экспериментальных данных и рассчитанной медленной компоненты (б); сравнение размерных зависимостей τ_2 , полученных при учете только «золотого правила» и эффекта диэлектрического экранирования (штриховая линия) и при учете также кинетических процессов в трехуровневой системе (сплошная линия) (в)

Расчет обеих компонент времени в зависимости от диаметра КТ и соответствующей величины стокового сдвига представлены на рис. 3, а. Как видно, время компоненты τ_1 мало и может быть не зарегистрировано в эксперименте, в то время как компонента τ_2 меняется в широких пределах и хорошо описывает экспериментальные результаты (рис. 3, б).

На рис. 3, в, приведено сравнение размерных зависимостей компоненты времени жизни τ_2 , полученных при учете только «Золотого правила» и эффекта диэлектрического экранирования (штриховая линия), и учета также кинетических процессов в трехуровневой системе (сплошная линия). Видно, что при слишком большом энергетическом зазоре между уровнями (КТ наименьшего диаметра) трансфер электронов обратно на уровень S_1 с уровня S_2 практически не имеет место, поэтому время жизни τ_2 определяется в основном естественной зависимостью от частоты перехода (кривые совпадают). Затем, при сокращении энергетического зазора термическая активация носителей становится более вероятной, и появляется дополнительный канал для снижения населенности уровня S_2 , что приводит к перепутыванию двух этих энергетических состояний, биэкспоненциальному распаду и плавному уменьшению времени жизни τ_2 . Таким образом, аномальная размерная зависимость времен жизни люминесценции связана с возможностью переходов как с понижением, так и повышением энергии при комнатной температуре.

Возможным объяснением природы такой системы в КТ является существование поверхностных состояний и излучательная рекомбинация с их участием. Как известно из теории полупроводников, неспаренные химические связи атомов, находящихся на поверхности, могут приводить к возникновению поверхностных состояний Шокли, могут образовывать дискретные или квазинепрерывные энергетические уровни в запрещенной зоне. Их концентрация может быть сопоставима по величине с концентрацией поверхностных атомов [11]. В КТ доля атомов, связанных с поверхностью, становится существенной и играет все большую роль с уменьшением размера КТ. На возможное влияние поверхностных состояний на процессы фотолюминесценции в КТ PbS указывается и в работах [12, 13].

Заключение

Впервые исследованы размерные зависимости спектральных и кинетических параметров люминесценции квантовых точек сульфида свинца в широком спектральном диапазоне 0,8–2 мкм. Результаты указывают на существование эффективно люминесцирующего энергетического уровня внутри запрещенной зоны, положение которого зависит от размера квантовых точек. На основе трехуровневой системы показано, что аномальная размерная зависимость времен жизни люминесценции может быть связана с существованием переходов, как с понижением, так и повышением энергии при комнатной температуре.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 12-02-01263 и 12-02-00938) и Минобрнауки РФ (проекты 11.519.11.3020, 11.519.11.3026 и 14.740.11.1366).

Литература

1. Sargent E.H. Infrared quantum dots // *Adv. Mater.* – 2005. – V. 17. – № 5. – P. 515–522.
2. Clark S.W., Harbold J.M., Wise F.W. Resonant energy transfer in PbS quantum dots // *J. Phys. Chem. C.* – 2007. – V. 111. – P. 7302–7305.
3. Гапоненко М.С., Юмашев К.В., Онущенко А.А. Люминесценция нанокристаллов сульфида свинца в матрице из силикатного стекла // *Журнал прикладной спектроскопии.* – 2010. – Т. 77. – № 5. – С. 720–724.
4. Fernee M.J., Thomsen E., Jensen P., Rubinsztein-Dunlop H. Highly efficient luminescence from a hybrid state found in strongly quantum confined PbS nanocrystals // *Nanotechnology.* – 2006. – V. 17. – P. 956–962.
5. Zhang J., Jiang X. Confinement-dependent below-gap state in PbS quantum dot films probed by continuous-wave photoinduced absorption // *J. Phys. Chem. B.* – 2008. – V. 112. – № 32. – P. 9557–9560.
6. Warner J.H., Thomsen E., Watt A.R. et al. Time-resolved photoluminescence spectroscopy of ligand-capped PbS nanocrystals // *Nanotechnology.* – 2005. – V. 16. – P. 175–179.
7. Парфенов П.С., Баранов А.В., Вениаминов А.В., Орлова А.О. Комплекс для люминесцентного анализа макро- и микрообразцов в ближнем инфракрасном диапазоне // *Оптический журнал.* – 2011. – Т. 78. – С. 48–52.
8. Парфенов П.С., Литвин А.П., Баранов А.В. и др. Калибровка спектральной чувствительности приборов в ближней инфракрасной области // *Журнал прикладной спектроскопии.* – 2011. – Т. 78. – № 3. – С. 460–466.
9. Парфенов П.С., Литвин А.П., Баранов А.В. и др. Измерение времен затухания люминесценции квантовых точек PbS в ближнем инфракрасном диапазоне // *Оптика и спектроскопия.* – 2012. – Т. 6. – С. 939–944.
10. Новотный Л., Хехт Б. Основы нанооптики. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2009. – 484 с.
11. Зеегер К. Физика полупроводников. – М.: Мир, 1977. – 615 с.
12. Kim D., Kuwabara T., Nakayama M. Photoluminescence properties related to localized states in colloidal PbS quantum dots // *Journal of luminescence.* – 2006. – V. 119–120. – P. 214–218.

13. Lifshitz E., Sirota M., Porteanu H. Continuous and time-resolved photoluminescence study of lead sulfide nanocrystals, embedded in polymer film // Journal of crystal growth. – 1999. – V. 196. – P. 126–134.

- Литвин Александр Петрович** – Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, студент, litvin88@gmail.com
- Парфенов Петр Сергеевич** – Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, кандидат технических наук, доцент, qrspeter@rochta.ru
- Ушакова Елена Владимировна** – Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, аспирант, el.ushakova@gmail.com
- Баранов Александр Васильевич** – Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, доктор физ.-мат. наук, ст. научный сотрудник, профессор, a_v_baranov@yahoo.com