

Плотность поверхностных состояний в коллоидных нанопластинах CdSe

© А.В. Кацаба*[¶], В.В. Федянин*⁺, С.А. Амброзевич*, А.Г. Витухновский*[■],
М.С. Соколикова[♦], Р.Б. Васильев[♦]

* Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук,
119991 Москва, Россия

⁺ Московский педагогический государственный университет,
119435 Москва, Россия

[•] Национальный исследовательский ядерный университет „МИФИ“,
115409 Москва, Россия

[■] Московский физико-технический институт (государственный университет),
141700 Долгопрудный, Московская обл., Россия

[♦] Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119991 Москва, Россия

(Получена 18 февраля 2014 г. Принята к печати 11 марта 2015 г.)

В коллоидных нанокристаллах CdSe планарной геометрии (нанопластинах) экспериментально обнаружен новый тип ловушек, связанных с поверхностью нанокристаллов, опустошение которых происходит через собственные возбужденные состояния каскадным образом. Их характеризацию проводили оригинальной термолюминесцентной методикой из-за невозможности выявить этот тип ловушек с использованием стандартной схемы термостимулированной люминесценции. Построена энергетическая диаграмма уровней нанопластин с учетом специфики обнаруженных ловушек и определена плотность поверхностных состояний; обнаружены максимумы плотности состояний в области 100 и 280 мэВ.

Недавно всего нескольким исследовательским группам удалось синтезировать новый тип наночастиц — полупроводниковые коллоидные нанокристаллы планарной геометрии (CdSe, CdS, CdTe, CdSe/CdS, CdSe/CdZnS) [1–4]. В этих новых 2D системах, толщина которых не превышает нескольких атомных слоев (3–7 монослоев), а латеральные размеры составляют 30–200 нм, реализуется эффект размерного квантования только в одном выделенном направлении.

Несмотря на достаточно небольшое количество работ, имеющихся на сегодняшний день (порядка 30), посвященных изучению коллоидных нанопластин, эти объекты представляют огромный интерес вследствие отличия эффектов размерного квантования от наблюдающихся в классических нуль-мерных нанокристаллах (квантовых точках). В самом деле, было показано, что для нанопластин величина стоксового сдвига составляет единицы мэВ из-за малого энергетического расщепления между „светлым“ и „темным“ экситонными состояниями [5], в то время как для квантовых точек это значение составляет сотни мэВ. Кроме того, нанопластины имеют исключительно узкую полосу люминесценции, обусловленную межзонным переходом (10–20 нм) [3]; времена затухания люминесценции в этом случае составляют порядка 2 нс по сравнению с 10–20 нс для квантовых точек. Это говорит в пользу более высокой квантовой эффективности люминесценции и может быть применено при создании источников света на нанокристаллах такого типа. Результаты успешного применения нанопластин в качестве эмиссионных слоев органических светоизлучающих диодов представлены в работах [6,7]. Из-

за узкого спектра люминесценции и малого стоксового сдвига ожидалось уменьшение порога накачки лазерной генерации. Так, в работе [8] показано его уменьшение до 6 мДж/см², а в [9] непосредственно получена лазерная генерация.

Тем не менее существенный вклад в люминесценцию таких нанокристаллов дают поверхностные состояния [7]; в самом деле, интенсивность узкой полосы межзонного перехода оказывается существенно меньше интенсивности широкой полосы центров, ассоциированных с дефектами. Более того, квантовый выход люминесценции нанопластин оказывается иногда ниже, чем для сферических нанокристаллов. Это связано с большим числом нелюминесцирующих состояний, природа которых еще не ясна. В настоящей работе энергетическая плотность поверхностных состояний была определена с помощью оригинальной термолюминесцентной методики. Стандартным подходом к оптическим исследованиям свойств ловушек в полупроводниках является методика термостимулированной люминесценции [10]. Однако таким способом не удается охарактеризовать ловушки в полупроводниковых пластинах CdSe, поскольку термостимулированная люминесценция в них не наблюдается.

Нанопластины CdSe синтезировали согласно методике, описанной в работах [4,11]. Синтез проводился в инертной атмосфере в некоординирующем растворителе — октадецене. В качестве стабилизатора использовалась олеиновая кислота. Прекурсорами кадмия и селена были олеат кадмия, полученный *in situ* из ацетата кадмия и олеиновой кислоты, и 0.1 М раствор селена в октадецене Se-ODE, полученный в результате растворения селена в октадецене при 220°С. Для проведения синтеза

[¶] E-mail: katsaba@sci.lebedev.ru

нанопластин CdSe к смеси олеата кадмия и сelenового прекурсора в мольном отношении Cd:Se = 4:1, нагретого до 210°C в предварительно дегазованном октадецене, добавляли порцию ацетата кадмия. Реакционную смесь нагревали до 250°C и выдерживали в течение 15 мин. Прекращение роста осуществлялось добавлением к реакционной смеси 1 мл oleиновой кислоты и последующим охлаждением. Нанопластины осаждали с помощью ацетона и затем переводили в гексан.

Синтезированные нанокристаллы CdSe представляют собой пластины прямоугольной формы с характерными латеральными размерами от 20 до 70 нм и фиксированной толщиной около 1.5 нм для всего ансамбля наночастиц, что соответствует нескольким атомным слоям. Для люминесцентных измерений использовали стекло с нанесенным и затем высушенным раствором нанопластин CdSe в гексане.

Оригинальная методика термолюминесцентных измерений состояла в следующем. Образец помещали в азотный криостат и охлаждали с 300 до 80 К. Затем он некоторое время выдерживался при низкой температуре и после этого с постоянной по времени скоростью 0.05 К/с нагревался до 320 К. На протяжении всего времени эксперимента происходила непрерывная регистрация спектров фотолюминесценции при постоянном лазерном возбуждении. В качестве источника возбуждения использовали полупроводниковый импульсный лазер PicoQuant PDL 800-B с длиной волны излучения 405 нм (3.06 эВ) и длительностью импульса 75 пс. Частота следования импульсов составляла 40 МГц при средней мощности лазерного излучения 5 мВт. Спектры фотолюминесценции нанопластин регистрировали с помощью спектрометра OceanOptics Maya Pro 2000, чувствительного в диапазоне длин волн от 200 до 1100 нм.

Спектр фотолюминесценции образца нанопластин CdSe имеет две ярко выраженные полосы с максимумами в области 2.12 эВ и шириной 0.1 эВ и 1.52 эВ с шириной 0.4 эВ (рис. 1), связанные с межзонным переходом и люминесценцией, ассоциированной с дефектными состояниями соответственно. Основным вопросом, рассматриваемым в работе, было установление характеристик нелюминесцирующих ловушек, влияющих на межзонную люминесценцию лишь косвенно.

В качестве основного источника информации о влиянии нелюминесцирующих дефектов была использована зависимость интегральной интенсивности полосы межзонной люминесценции от температуры. Так, на рис. 2 эта зависимость при нагреве образца нанопластин с 85 до 320 К имеет два ярко выраженных максимума, расположенных в области температур 130 и 270 К. Полученная зависимость существенным образом отличается от классической термостимулированной люминесценции (ТСЛ): для описываемых объектов сигнал ТСЛ не наблюдается.

Для объяснения наблюдаемого явления была построена кинетическая модель, в основе которой лежит схема энергетических уровней, представленная на рис. 3. При

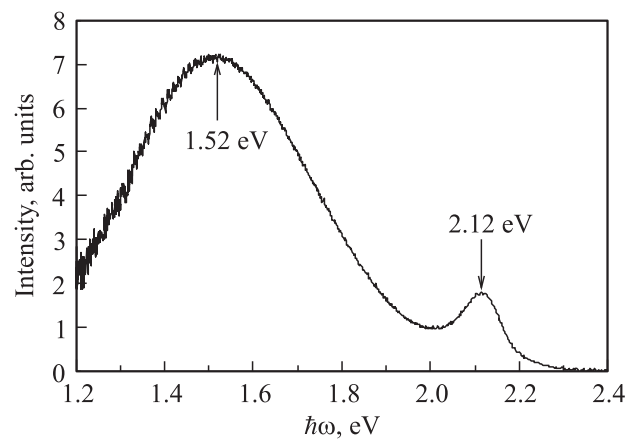


Рис. 1. Спектр фотолюминесценции нанопластин CdSe при оптическом возбуждении 405 нм. Стрелками указано положение максимумов; межзонная люминесценция — 2.12 эВ, люминесценция дефектов поверхности — 1.52 эВ.

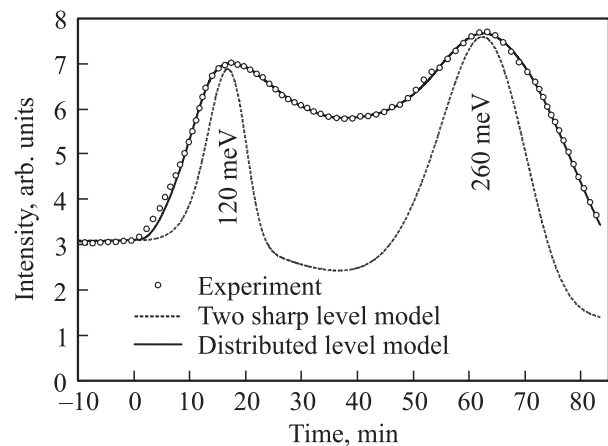


Рис. 2. Сигнал термолюминесценции нанопластин CdSe при линейном нагреве со скоростью 0.05 К/с. Точками показаны экспериментальные результаты, пунктирная линия — моделирование с использованием двух дискретных энергетических уровней, сплошная линия — моделирование с использованием распределенной плотности состояний.

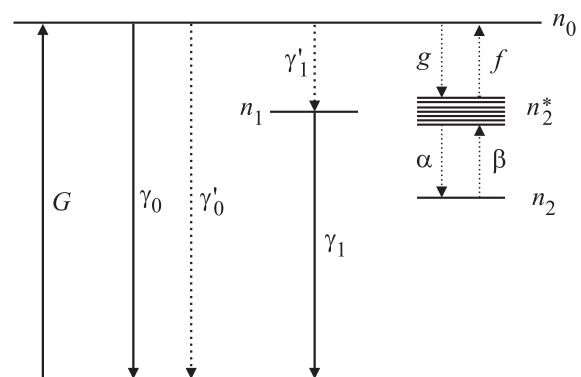


Рис. 3. Энергетическая диаграмма уровней в нанопластинах CdSe.

лазерном возбуждении с интенсивностью G происходит заполнение уровня возбужденного состояния n_0 . Релаксация возбуждения может проходить несколькими путями — за счет излучательной и безызлучательной межзонной рекомбинации со скоростями γ_0 и γ'_0 соответственно. Кроме того, возбуждение может передаваться на люминесцирующие дефектные состояния n_1 , ответственные за наблюдаемую в спектре люминесценции полосу в области 1.52 эВ, со скоростью γ'_1 , и на неизлучающие ловушки n_2 , изучению роли которых и посвящена настоящая работа. Захват носителей в ловушки осуществляется каскадным образом через распределенные по энергиям возбужденные состояния n_2^* со скоростью g и далее со скоростью α в основное состояние n_2 . Опустошение таких ловушек также происходит каскадным образом [12] через их возбужденные состояния n_2^* : переход в возбужденное состояние происходит термически активированным способом со скоростью $\beta = \alpha \exp(-E_2^*/kT)$; затем происходит передача энергии уровню n_0 посредством лазерного возбуждения со скоростью f . Кинетические уравнения, соответствующие описанной диаграмме, имеют вид

$$\begin{cases} \dot{n}_0 = G - (\gamma_0 + \gamma'_0 + \gamma'_1 + g)n_0 + fn_2^*, \\ \dot{n}_1 = \gamma'_1 n_0 - \gamma_1 n_1, \\ \dot{n}_2 = \alpha n_2^* - \beta n_2, \\ \dot{n}_2^* = gn_0 + \beta n_2 - (f + \alpha)n_2^*. \end{cases} \quad (1)$$

Основной причиной возникновения максимумов на зависимости, приведенной на рис. 2, и отсутствия сигнала классической ТСЛ является каскадный механизм передачи возбуждения с уровня n_2 на уровень n_0 через возбужденные состояния ловушек n_2^* . В силу термически активированного характера скорости β наблюдается картина, качественно напоминающая классический сигнал ТСЛ. Ключевую роль здесь также играет оптически стимулированный процесс передачи возбуждения с уровня n_2^* на уровень n_0 . В такой схеме сигнал классической ТСЛ, т.е. когда отсутствует фотовозбуждение ($G = 0$ и $f = 0$), не наблюдается. Для упрощения модели полагали, что все скорости, за исключением γ'_0 и β , не зависят от температуры; γ'_0 имеет активационный характер. Кроме того, полагая $\alpha \gg f \gg \frac{E_2^*}{kT} \frac{\dot{t}}{T}$, можно получить следующее простое выражение:

$$n_2 = gn_0 - fn_2 e^{-E_2^*/kT}, \quad (2)$$

являющееся альтернативным представлением третьего и четвертого уравнения системы (1). Новая система уравнений является фактически полным формальным описанием классической модели ТСЛ; однако величины, входящие в эту систему, имеют иной физический смысл.

Введение распределения по энергиям уровня n_2^* обусловлено сложным характером температурной зависимости интенсивности межзонной люминесценции при нагревании. Можно показать, что использование в построенной модели двух дискретных уровней, соответствующих возбужденным состояниям ловушек n_2^* , не

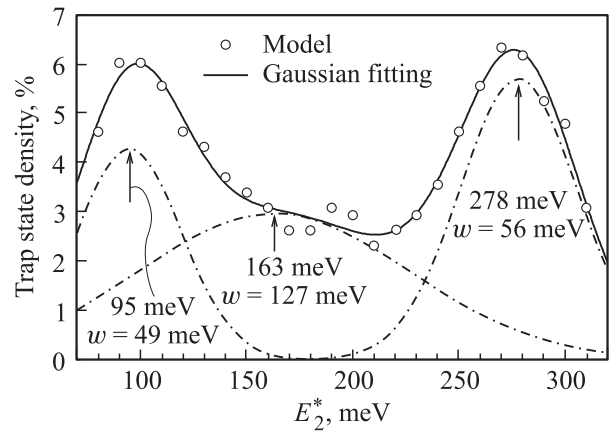


Рис. 4. Восстановленная энергетическая плотность поверхностных состояний в нанопластинах CdSe. Сплошной линией показана аппроксимация тремя гауссовыми функциями; стрелками указаны положения их максимумов, а w — их полуширины.

дает хорошего согласия с экспериментальными данными (рис. 2, пунктирная линия). Единственно возможным способом, позволяющим получить лучшее согласие с экспериментом, оказалось введение непрерывного распределения уровней n_2 по энергиям; в модель была заложена аппроксимация плотности состояний с шагом 10 мэВ (рис. 4).

Таким образом, в работе была успешно проведена характеристика ловушек в полупроводниковых нанопластинах, которые не могут быть обнаружены классическим методом ТСЛ. Для этого была использована разработанная авторами новая экспериментальная методика термолюминесцентных измерений, позволяющая восстановить энергетическую плотность дефектных состояний, непосредственно не проявляющихся в люминесценции. Плотность состояний в нанопластинах CdSe (рис. 4), полученная предложенным методом, имеет два ярко выраженных максимума, что может говорить о наличии в системе ловушек, дающих две группы уровней с максимумами плотности состояний в области 100 и 280 мэВ и распределениями по энергиям с полушириной около 50 и 60 мэВ соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 14-02-31269-мол-а).

Список литературы

- [1] S. Ithuria, B. Dubertret. *J. Am. Chem. Soc.*, **130** (49), 16 504 (2008).
- [2] A.W. Achtstein, A. Shliwa, A. Prudnikau, M.Hardzei, M.V. Artemyev, C. Thomsen, U. Woggon. *Nano Lett.*, **12** (6), 3151 (2012).
- [3] B. Mahler, B. Nadal, C. Bouet, G. Patriarche, B. Dubertret, *J. Am. Chem. Soc.*, **134** (45), 18591 (2012).

- [4] М.С. Соколикowa, Р.Б. Васильев, А.М. Гасков. Журн. неорган. химии, **59**, 577 (2014) [M.S. Sokolikova, R.B. Vasiliev, A.M. Gaskov. Russ. J. Inorg. Chem., **59** (5), 413 (2014)].
- [5] L. Biadala, F. Liu, M.D. Tessier, D.R. Yakovlev, B. Dubertret, M. Bayer. Nano Lett., **14** (3), 1134 (2014).
- [6] Z. Chen, B. Nadal, B. Mahler, H. Aubin, B. Dubertret. Adv. Funct. Mater., **24** (3), 295 (2014).
- [7] А.А. Ващенко, А.Г. Витухновский, В.С. Лебедев, А.С. Селюков, Р.Б. Васильев, М.С. Соколикowa. Письма ЖЭТФ, **100** (2), 94 (2014).
- [8] C. She, I. Fedin, D.S. Dolzhenkov, A. Demortiere, R.D. Schaller, M. Pelton, D.V. Talapin. Nano Lett., **14** (5), 2772 (2014).
- [9] B. Guzelturk, Y. Kelestemur, M. Olutas, S. Delikanli, H.V. Demir. ACS Nano, **8** (7), 6599 (2014).
- [10] R. Chen, S.W.S. McKeever. Theory of Thermoluminescence and Related Phenomena (World Scientific, 1997).
- [11] S. Ithurria, M.D. Tessier, B. Mahler, R.P.S.M. Lobo, B. Dubertret, A.L. Efros. Nature. Materials, **10** (12), 936 (2011).
- [12] R. Chen, V. Pagonis. Rad. Meas., **56**, 6 (2013).

Редактор Т.А. Полянская

Density of Surface States in Colloidal CdSe Nanoplatelets

A.V. Katsaba*, V.V. Fedyanin*+, S.A. Ambrozevich*,
A.G. Vitukhnovskiy*•■, M.S. Sokolikova♦,
R.B. Vasiliev♦

* Lebedev Physical Institute
of the Russian Academy of Sciences,
119991 Moscow, Russia
+ Moscow State Pedagogical University,
119435 Moscow, Russia
• National Research Nuclear University MEPhI,
115409 Moscow, Russia
■ Moscow Institute of Physics
and Technology (State University),
141700 Dolgoprudny, Moscow Region, Russia
♦ Lomonosov Moscow University,
119991 Moscow, Russia

Abstract An experimental observation of a new type of traps associated with surface states of colloidal CdSe nanoplatelets is reported. The traps have a cascade energy depletion mechanism via intrinsic excited states which cannot be detected by means of conventional thermally stimulated luminescence method. These cascade excited traps were characterized with the use of the original thermoluminescent technique. Energy diagram of nanoplatelets and related kinetic model were developed taking into account the trap excitation mechanism. According to the model density of surface states of the nanoplatelets was demonstrated to have two maxima at 100 and 280 meV.