

07

Температурное поведение спектров оптического поглощения квантовых точек InP/ZnS

© С.С. Савченко, А.С. Вохминцев, И.А. Вайнштейн[†]

Уральский федеральный университет, НОЦ НАНОТЕХ, Екатеринбург

[†] E-mail: i.a.weinstein@urfu.ru

Поступило в Редакцию 7 октября 2016 г.

Проведено исследование спектров оптического поглощения квантовых точек ядро/оболочка InP/ZnS в широком диапазоне температур $T = 6.5\text{--}296$ К. Методом производной спектрофотометрии второго порядка определены энергии оптических переходов при комнатной температуре: $E_1 = 2.60 \pm 0.02$ eV соответствует первому экситонному пику поглощения ядра InP, $E_2 = 4.70 \pm 0.02$ eV может быть связана с процессами в оболочке ZnS. Впервые для нанокристаллов InP/ZnS выполнена аппроксимация экспериментальной зависимости $E_1(T)$ в рамках линейной модели и с помощью выражения Фэна. Показано, что изменение энергии E_1 с температурой обусловлено взаимодействием экситонов с продольными акустическими фононами $\hbar\omega = 15$ meV.

DOI: 10.21883/PJTF.2017.06.44402.16543

Коллоидные квантовые точки (КТ) или полупроводниковые нанокристаллы привлекают внимание исследователей в настоящее время благодаря своим уникальным люминесцентным свойствам и возможностям тонкой настройки оптических характеристик при разработке современных светоизлучающих устройств, солнечных элементов и др. [1–6]. КТ на основе соединений III–V групп представляют особый интерес, поскольку не содержат токсичных элементов (Cd, Pb, Hg) и могут широко применяться, в том числе для создания биосенсоров, биомаркеров и различных биосовместимых приложений [7–9]. С этой точки зрения одной из перспективных функциональных сред являются нанокристаллы фосфида индия, покрытые оболочкой из сульфида цинка [10]. Известно, что ширину запрещенной зоны в InP/ZnS, которая определяется положением первого экситонного пика в спектрах оптического поглощения, можно варьировать в широких пределах за счет изменения размера

КТ [11]. Другим фактором, влияющим на эту величину, является температура. При этом анализ температурной зависимости позволяет получать фундаментальную количественную информацию о параметрах электрон-фононного взаимодействия. В настоящее время для полупроводниковых нанокристаллов InP/ZnS известны исследования температурного изменения спектров фотолюминесценции [12–14]. В данной работе проанализировано поведение спектров оптического поглощения КТ ядро/оболочка InP/ZnS в температурном интервале 6.5–296 К.

Исследуемые КТ InP/ZnS (производитель ФГУП „НИИ прикладной акустики“, Дубна) имеют трехслойную структуру: ядро из InP, оболочка из ZnS и покрытие из модифицированной полиакриловой кислоты. Исходные образцы нанокристаллов представляли собой водный коллоидный раствор с концентрацией $C = 40$ г/л, характеризовались полосой эмиссии с максимумом 513 nm и полушириной 40 nm, квантовый выход люминесценции по данным изготовителя составлял 13%. Путем последовательного разбавления дистиллированной водой была приготовлена концентрационная серия в диапазоне $C = 40–0.04$ г/л. Измерения спектров оптического поглощения (ОП) коллоидных растворов с различной концентрацией КТ были выполнены в кварцевой кювете с длиной оптического пути 1 см при комнатной температуре с использованием спектрофотометра Shimadzu UV-2450. Стабильность полученных растворов была подтверждена линейной концентрационной зависимостью измеренной оптической плотности (A) для длин волн 260, 370 и 470 nm.

Изучение температурной зависимости поглощения нанокристаллов было выполнено для сухого осадка InP/ZnS. Он формировался путем физического осаждения коллоидного раствора исходной концентрации на кварцевую подложку толщиной 1 mm при комнатной температуре. Измерения спектров ОП при $T = 6.5–296$ К проводились с помощью установки на базе спектрофотометра Shimadzu UV-2450 и гелиевого криостата Janis модели CCS-100/204N с замкнутым контуром и сенсором температуры DT-670B-CU. Вакуум внутри криостата ($7 \cdot 10^{-5}$ mbar) создавался с использованием турбонасосной станции HiCube 80 Eco. Управление температурой и термостатирование осуществлялось посредством контроллера Model 335. Спектры ОП регистрировались при фиксированных температурах: 6.5 К, в диапазоне 10–100 К с шагом 10 К и в диапазоне 100–296 К с шагом 20 К. В ходе измерений спектральная ширина щели составляла 2 nm, интервал сканирования — 0.5 nm.

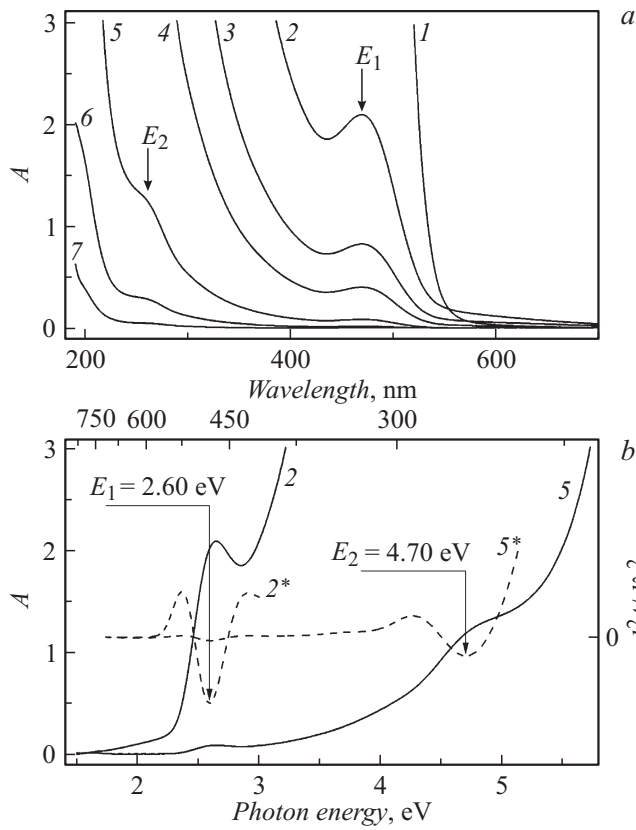


Рис. 1. Спектры ОП коллоидных растворов InP/ZnS: *a* — для различных концентраций, g/l: 1 — 40, 2 — 10, 3 — 5, 4 — 2.5, 5 — 0.63, 6 — 0.16, 7 — 0.04; *b* — примеры спектров второй производной ОП (штриховые кривые 2* и 5*) для соответствующих концентраций.

На рис. 1, *a* представлены спектры ОП для исследуемой серии растворов КТ. Видно, что с уменьшением концентрации InP/ZnS величина A монотонно падает, позволяя наблюдать особенности поглощения в широком спектральном диапазоне 200–700 nm. При этом для кривых 2–4 наблюдается пик E_1 в диапазоне 480–450 nm, а для кривых 5–7

обнаруживается плечо E_2 в интервале 270–240 nm. Отметим, что, в отличие от идеализированного теоретического описания, поглощение реальных КТ проявляет себя в виде максимумов и/или плечей на некотором монотонно возрастающем фоне (предположительно, вклад соответствующей объемной плотности состояний, процессов рассеяния или др. [3,11]). В этой связи для характеристики оптических переходов и определения положений скрытых полос поглощения могут быть использованы подходы производной спектроскопии [15,16].

В настоящей работе все экспериментально полученные спектры ОП нанокристаллов были проанализированы на основе применения метода второй производной (рис. 1, *b*). Оценки энергий оптических переходов, которые были сделаны по положению минимумов $d^2A/d\lambda^2$, показаны стрелками и составляют $E_1 = 2.60 \pm 0.02$ eV и $E_2 = 4.70 \pm 0.02$ eV. Отметим, что рассчитанные значения не меняются для коллоидных растворов с разной концентрацией КТ, что является дополнительным подтверждением стабильности исследуемого ряда.

Согласно литературным данным, пик E_1 может быть приписан первой экситонной полосе поглощения фосфида индия. Его энергия существенно сдвинута относительно величины ширины запрещенной зоны объемного InP (1.34 eV при $T = 290$ K [17]) в силу проявления эффекта квантового ограничения. Значение E_2 попадает в интервал энергий 4.47–4.82 eV, которые были получены для ширины запрещенной зоны нанокристаллических порошков сульфида цинка в [18]. Таким образом, указанный оптический переход может быть отнесен к оболочке ZnS. Отметим, что детальный анализ данного вопроса требует дальнейших исследований, которые выходят за рамки настоящей работы.

На рис. 2, *a* представлены спектры ОП InP/ZnS, измеренные при различных температурах. Можно видеть, что при охлаждении происходит сдвиг первой экситонной полосы поглощения в сторону более высоких энергий и наблюдается рост соответствующей оптической плотности. Вставка на рисунке более детально иллюстрирует эти изменения. Для определения энергии E_1 при различных температурах также использовался метод второй производной (рис. 2, *b*). Полученные значения представлены на рис. 3. Можно видеть, что $E_1(T)$ растет с уменьшением температуры и демонстрирует поведение, характерное для температурно-индуцированного изменения ширины оптической щели в объемных полупроводниковых кристаллах [17,19].

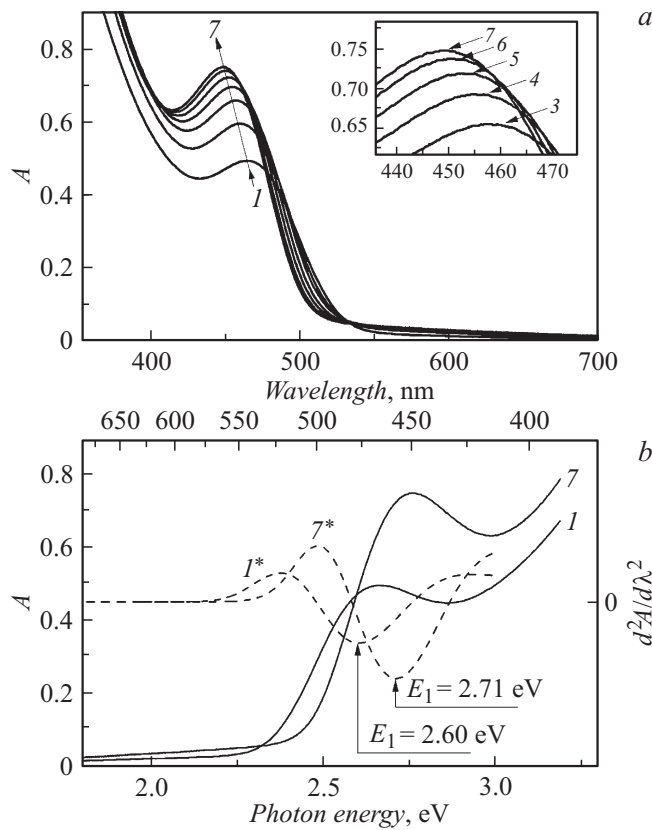


Рис. 2. Спектры ОП осажденных нанокристаллов InP/ZnS: *a* — измеренные при различных температурах, К: 1 — 296, 2 — 240, 3 — 200, 4 — 160, 5 — 120, 6 — 80, 7 — 6.5; *b* — примеры спектров второй производной ОП (штриховые кривые I^* и 7^*) для соответствующих температур.

В настоящей работе для количественного анализа экспериментальных зависимостей $E_1(T)$ использовались выражение Фэна для температурного поведения ширины запрещенной зоны в кристаллах [19]

$$E_1(T) = E_1(0) - A_F \left[\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1 \right]^{-1}, \quad (1)$$

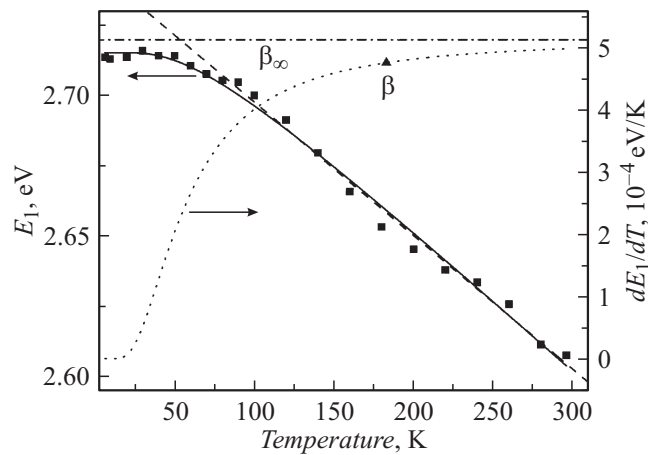


Рис. 3. Температурная зависимость энергии $E_1(T)$ для InP/ZnS: квадратные символы — экспериментальные оценки; сплошная линия — аппроксимация по выражению Фэна (1); штриховая линия — аппроксимация в рамках линейной модели (2); пунктирная линия — первая производная функции $E_1(T)$; штрихпунктирная линия — уровень β_∞ ; треугольный символ — значение температурного коэффициента β , рассчитанное согласно выражению (2).

а также полуэмпирическая линейная модель

$$E_1(T) = E_1(0) - \beta T. \quad (2)$$

Здесь $E_1(0)$ — энергия оптического перехода при 0 К, eV; A_F — параметр Фэна, зависящий от микроскопических свойств материала [19,20], eV; выражение в квадратных скобках в правой части (1) — фактор Бозе–Эйнштейна для фононов с энергией $\hbar\omega$; k — постоянная Больцмана, eV/K; β — температурный коэффициент смещения энергетических уровней (аналог температурного коэффициента ширины запрещенной зоны в объемных материалах), eV/K.

Ранее в [19] было показано, что в пределе высоких температур ($kT \gg \hbar\omega$) соотношение (1) сводится к виду (2), при этом температурный коэффициент записывается как

$$\beta_\infty = A_F \frac{k}{\hbar\omega}. \quad (3)$$

Параметры температурной зависимости для первого экситонного пика поглощения InP/ZnS

Нанокристаллы	$E_1(0)$, eV	A_F , eV	$\hbar\omega$, meV	β , 10^{-4} eV/K
КТ InP/ZnS	2.715 ± 0.002	0.089 ± 0.016	15 ± 2 13 [12] 23 [13]	4.76 ± 0.16
Объемный InP	1.42 [17]	0.050 [19]	15.5 (LA) [21]	4.6 [17]

Исследование температурной зависимости ОП материалов с использованием выражения (1) позволяет получать количественную информацию об эффективной энергии фононов, электронно-колебательные взаимодействия с которыми в значительной степени определяют смещение энергетических уровней. На рис. 3 показана аппроксимация экспериментальной зависимости $E_1(T)$ с использованием соотношения Фэна (сплошная линия) и линейной модели (штриховая линия). Полученные при аппроксимации параметры в сравнении с независимыми литературными данными представлены в таблице. Видно, что расчетное значение $\hbar\omega$ соответствует энергии продольных акустических фононов в объемном InP и согласуется с результатами, полученными для КТ в [12,13]. Следует отметить, что в указанных работах были изучены температурные зависимости фотолюминесценции нанокристаллов InP/ZnS различных размеров в диапазоне 2–510 К.

На рис. 3 показана также зависимость величины dE_1/dT (пунктирная линия), которая характеризует изменение температурного коэффициента β . Штрихпунктирная линия на рис. 3 соответствует уровню $\beta_\infty = 5.13 \cdot 10^{-4}$ eV/K, вычисленному по выражению (3). Значение $\beta = 4.76 \cdot 10^{-4}$ eV/K, показанное темным треугольником на рис. 3, было рассчитано на основе аппроксимации $E_1(T)$ в диапазоне 90–296 К по выражению (2) (штриховая линия на рис. 3) и соответствует справочным данным для объемного InP [17] (см. таблицу). В общем случае значение β будет зависеть от интервала T , используемого для линейной аппроксимации. Поскольку в настоящей работе выполняется соотношение $\beta \approx \beta_\infty$, можно говорить, что рассматриваемый интервал 90–296 К для исследуемых КТ вполне удовлетворяет высокотемпературному условию $kT \gg \hbar\omega$.

Таким образом, в работе исследованы спектры оптического поглощения коллоидных КТ InP/ZnS в диапазоне концентраций от 40 до 0.04 г/л при комнатной температуре. С помощью метода производной спектрофотометрии второго порядка проведена оценка энергий оптических переходов, которые составляют $E_1 = 2.60 \pm 0.02$ eV, $E_2 = 4.70 \pm 0.02$ eV и не зависят от концентрации растворов КТ. Величина E_1 соответствует первому экситонному пику поглощения ядра InP, а E_2 может быть приписана переходам в оболочке ZnS. Впервые проанализирована температурная зависимость энергии E_1 для $T = 6.5-296$ К. Температурный коэффициент $\beta = 4.76 \cdot 10^{-4}$ eV/K в интервале $T = 90-296$ К соответствует значению аналогичного параметра для объемных кристаллов InP. Обнаружено, что изменение положения первого экситонного пика поглощения с температурой обусловлено главным образом взаимодействием экситонов с продольными акустическими фононами $\hbar\omega = 15$ meV.

Исследование выполнено при содействии программы 211 правительства РФ (соглашение № 02.A03.21.0006). А.С. Вохминцев благодарит за поддержку грант Президента РФ № МК-5729.2015.2.

Список литературы

- [1] Zhang Q., Wang C-F., Ling L-T., Chen S. // J. Mater. Chem. C. 2014. V. 2. P. 4358.
- [2] Klimov V.I., Mikhailovsky A.A., Xu S. et al. // Science. 2000. V. 290. P. 314.
- [3] Weller H. // Angew. Chem. (Int. Ed. Engl.) 1993. V. 32. P. 41.
- [4] Rempel A.A., Kozlova E.A., Gorbunova T.I. et al. // Catal. Commun. 2015. V. 68. P. 61.
- [5] Ремпель А.А. // Известия АН. Сер. химическая. 2013. Т. 62. С. 857.
- [6] Garonenko S.V. Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals. Cambridge: Cambridge University Press, 1998. 245 p.
- [7] Kamat P.V. // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. P. 18737.
- [8] Savchenko S.S., Vokhmintsev A.S., Weinstein I.A. // AIP Conf. Proc. 2016. V. 1717. P. 040028.
- [9] Chatterjee K., Sarkar S., Jagajjanani Rao K., Paria S. // Adv. Colloid Interface Sci. 2014. V. 209. P. 8.
- [10] Бричкин С.Б., Спиринов М.Г., Товстун С.А. и др. // ХВЭ. 2016. Т. 50. С. 417.
- [11] Reiss P., Protiere M., Li L. // Small. 2009. V. 5. P. 154.

- [12] *Narayanaswamy A., Feiner L.F., Van Der Zaag P.J.* // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. P. 6775.
- [13] *Narayanaswamy A., Feiner L.F., Meijerink A., Van Der Zaag P.J.* // ACS Nano. 2009. V. 9. P. 2539.
- [14] *Pham T.T., Tran T.K.C., Nguyen Q.L.* // Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol. 2011. V. 2. P. 025001.
- [15] *Бёккер Ю.* Спектроскопия. М.: Техносфера. 2009. 528 с.
- [16] *Talsky G.* Derivative Spectrophotometry: Low and Higher Order. Weinheim: VCH, 1994. 229 p.
- [17] *Бабичев А.П.* Физические величины: Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
- [18] *Kho R., Torres-Martinez C.L., Mehra R.K.* // J. Colloid Interface Sci. 2000. V. 227. P. 561.
- [19] *Вайнштейн И.А., Зацепин А.Ф., Кортюв В.С.* //ФТТ. 1999. Т. 41. С. 994.
- [20] *Fan H.Y.* // Phys. Rev. 1951. V. 82. P. 900. *Alfrey G.F., Borchers P.H.* // J. Phys. C: Solid State Phys. 1972. V. 20. P. L275.
- [21] *Alfrey G.F., Borchers P.H.* // J. Phys. C: Solid State Phys. 1972. V. 20. P. L275.