

Анализ температурной зависимости спектров экситонной люминесценции квантовых точек селенида кадмия, выращенных в жидкокристаллической матрице*

© К.А. Магарян^{1,2}, К.Р. Каримуллин^{1,2}, И.А. Васильева¹, А.В. Наумов^{1,2}

¹ Московский педагогический государственный университет,
119435 Москва, Россия

² Институт спектроскопии РАН,
108840 Троицк, Россия

e-mail: ka.magaryan@mpgu.edu

Поступила в редакцию 24.09.2018 г.

Проанализированы температурные зависимости положения максимумов экситонных полос в спектрах люминесценции жидкокристаллических наноконструкций с квантовыми точками CdSe с размерами 1.8 и 2.3 nm при $T = 77–300$ К. Анализ в рамках теоретической модели, учитывающей электрон-фононное взаимодействие внутри квантовых точек, дал возможность вычислить значения фактора Хуанга-Риса и среднюю энергию фононов в исследуемых нанокристаллах.

DOI: 10.21883/OS.2019.01.47052.283-18

Введение

Полупроводниковые (коллоидные) квантовые точки (КТ) и композитные структуры на их основе обладают уникальными спектральными и фотофизическими свойствами. Наноконструкций с квантовыми точками широко используются в самых различных областях современной науки и технологий (см., например, [1,2]). В настоящее время на основе материалов с квантовыми точками производят эффективные и экономичные светоизлучающие устройства, криптографические люминесцирующие покрытия и метки для защиты ценных документов, бланков и других объектов от подмены или подделки. Ведется активный поиск новых сред для лазерной генерации, фотовольтаических элементов и устройств наноэлектроники. Флуоресцентные метки на основе полупроводниковых квантовых точек чрезвычайно востребованы в биологии, медицине и различных диагностических методиках в качестве многопараметрических наносенсоров, поскольку их спектральные свойства (например, кинетика люминесценции) существенно определяются параметрами локального поля, зависят от термодинамических параметров системы и внешних полей (см., например [3,4]). В частности, квантовые точки применяются в качестве температурных сенсоров [5]. Для использования полупроводниковых нанокристаллов в качестве сенсоров температуры необходимо фундаментальное понимание динамических процессов, определяющих фотофизические свойства квантовых точек [6], и их связи с температурой образца.

Одним из наиболее способов исследования фотофизических характеристик люминофоров различной при-

роды является спектроскопия примесного центра. Люминесцирующие излучатели (органические молекулы, квантовые точки), будучи внедренными в твердотельные матрицы, являются удобной модельной средой, обеспечивающей доступ к селективно возбуждаемым однородным спектрам объектов, вплоть до единичных излучателей [7–9].

Температурные зависимости спектров поглощения и флуоресценции различных квантовых точек (CdSe, CdS, InAs и др.), внедренных в кристаллические растворы, исследовались экспериментально в ряде работ (см., например, [10–12]). В одной из недавних публикаций [13] описывается модель, позволяющая учесть влияние электрон-фононного взаимодействия на температурное поведение спектров люминесценции полупроводниковых нанокристаллов. Сопряженные спектры поглощения и люминесценции жидкокристаллических (ЖК) растворов каприлата кадмия с квантовыми точками селенида кадмия размером 1.8 и 2.3 nm в широком диапазоне низких температур были экспериментально исследованы в работах [14–16]. Представляет интерес проанализировать смещение максимумов полос экситонной люминесценции для данных образцов при изменении температуры от 77 до 300 К с учетом влияния процессов электрон-фононного взаимодействия.

Анализ низкотемпературных спектров люминесценции стеклованных наноконструкций

Спектры поглощения и возбуждения флуоресценции, а также спектры люминесценции для двух ЖК наноконструкций с квантовыми точками селенида кадмия размером 1.8 nm и 2.3 nm, измеренные при различных

* XIII International Conference on Hole Burning, Single Molecule, and Related Spectroscopies: Science and Applications (HBSM-2018), August 6–12, 2018, Suzdal–Moscow, Russia.

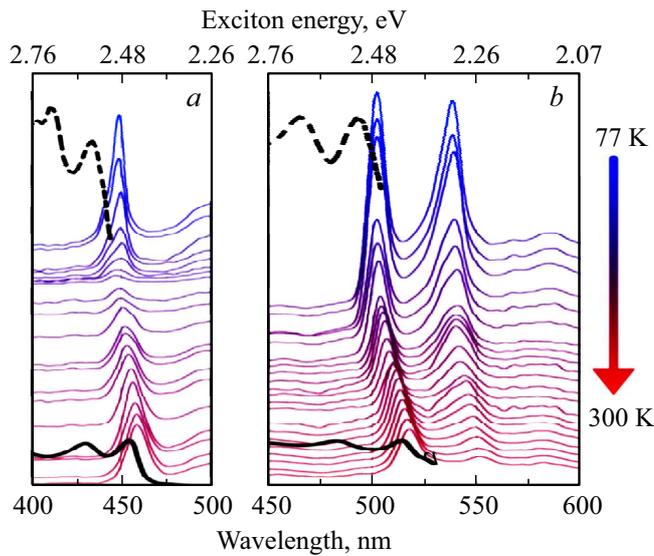


Рис. 1. Низкотемпературные спектры люминесценции ЖК нанокompозитов с КТ CdSe с размерами 1.8 (a) и 2.3 нм (b), спектры поглощения при комнатной температуре (жирные черные кривые внизу), спектры возбуждения флуоресценции при 77 К (пунктирные кривые вверх).

температурах в диапазоне от 77 К до комнатной показаны на рис. 1. В спектрах образцов с КТ размером 1.8 нм наблюдается один экситонный максимум, а для образца с КТ размером 2.3 нм — два экситонных максимума. В длинноволновой части спектров (не показаны на рис. 1) присутствуют широкие бесструктурные полосы рекомбинационной люминесценции, которые не являются предметом исследования в данной работе. Кроме того, мы будем рассматривать температурную зависимость только для первых экситонных максимумов. Отметим, что анализ возможных механизмов, ответственных за перераспределение интенсивности между отдельными полосами в спектрах люминесценции для двух образцов с разными размерами КТ, выполнен в работе [17].

С понижением температуры максимумы полос экситонной люминесценции смещаются в область высоких энергий. Такую закономерность описывают эффектами электрон-фононного (экситон-фононного) взаимодействия. При этом заметного изменения ширины экситонных максимумов с температурой не наблюдается, что, с одной стороны, связано с разрешающей способностью измерительного оборудования, а с другой — с наличием значительного неоднородного уширения спектров, вызванного большой дисперсией размеров квантовых точек.

Зависимость величины энергии экситона, измеренной по положению экситонного максимума в спектре люминесценции, как функция температуры представлена на рис. 2.

Температурный сдвиг экситонного пика может быть описан с использованием формулы Варшни [18], модифицированной О. Доннеллом и Ченом (O. Donnell and

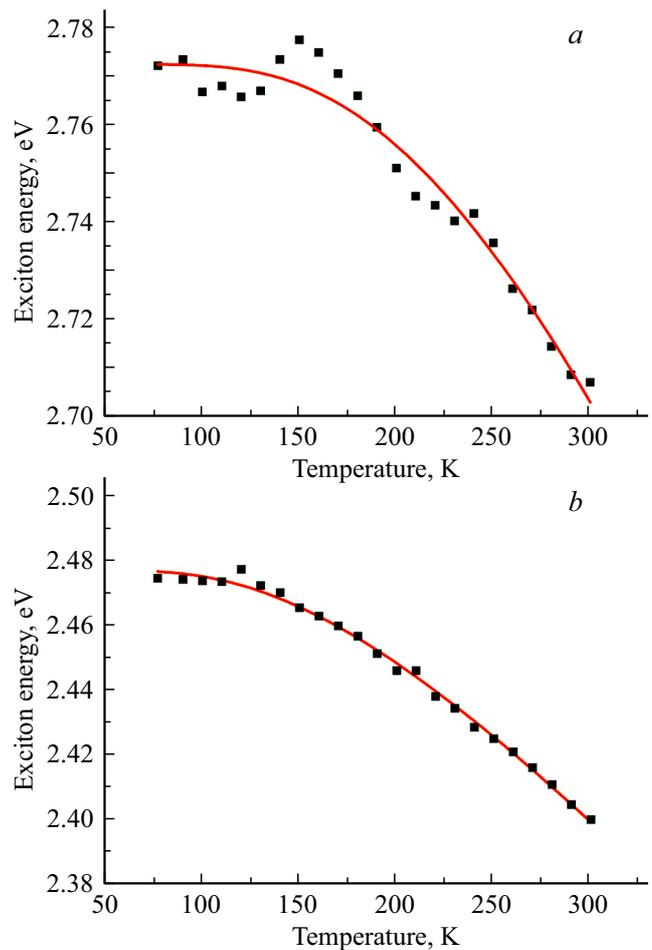


Рис. 2. Температурные зависимости положения первого максимума в спектрах люминесценции (энергии экситона) нанокompозитов с КТ размерами 1.8 (a) и 2.3 нм (b) — точки, и их аппроксимация (сплошные линии) с использованием формулы (1), учитывающей электрон-фононное взаимодействие в КТ.

Значения параметров электрон-фононного взаимодействия для КТ, выращенных внутри ЖК нанокompозитов.

Размер квантовых точек в образце, нм	$E_g(0)$, eV	S	E_{LO} , meV
1.8	2.78	7.1	71
2.3	2.48	4.1	46

Chen) [19]:

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

где $E_g(0)$ — величина запрещенной зоны (положение первого экситонного максимума при 0 К), S — фактор Хуанга-Риса, ответственный за силу электрон-фононного взаимодействия в нанокристалле, E_{LO} — средняя энергия фононов, k_B — постоянная Больцмана.

Аппроксимация температурных зависимостей положения экситонных максимумов в спектрах люминесценции с использованием этого уравнения позволяет оценить соответствующие параметры исследованных нанокристаллов (см. табл.). Параметры, полученные при численном моделировании температурной зависимости спектров люминесценции, хорошо согласуются с экспериментальными результатами, что свидетельствует о правильности выбранной модели и достоверности полученных данных.

Заключение

Использование модели, учитывающей электрон-фононное взаимодействие, позволило количественно описать температурные зависимости экситонных спектров люминесценции квантовых точек, выращенных внутри ЖК матрицы, и определить значения фактора Хуанга-Риса и среднюю энергию фононов для двух типов (размеров) нанокристаллов. При описании температурного поведения положения и ширины спектров люминесценции примесных центров, как правило, рассматривается взаимодействие электронного перехода примеси с колебательными возбуждениями (фононами) в матрице. В настоящей работе мы никак не учитывали влияние матрицы. Изучение данного вопроса может быть предметом дальнейших исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-12-01415 — исследование температурного поведения спектров люминесценции квантовых точек) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-02-01121 — исследование динамических процессов в твердотельных наноконкомпозитах). Авторы благодарят д.х.н. проф. Мирную Т.А. и д.ф.-м.н. проф. Климушеву Г.В. за предоставленные образцы.

Список литературы

- [1] Bao J., Bawendi M.G. // *Nature*. 2015. V. 523. P. 67. doi 10.1038/nature14576.
- [2] Gubin M.Yu., Shesterikov A.V., Karpov S.N., Prokhorov A.V. // *Phys. Rev. B*. 2018. V. 97. N 8. 085431. doi 10.1103/PhysRevB.97.085431.
- [3] Aubret A., Pillonnet A., Houel J., Dujardin C., Kulzer F. // *Nanoscale*. 2016. V. 8. N 4. P. 2317. doi 10.1039/C5NR06998J.
- [4] Naumov A.V., Gorshchev A.A., Gladush M.G., Anikushina T.A., Golovanova A.V., Köhler J., Kador L. // *ACS Nano Lett*. 2018. doi 10.1021/acs.nanolett.8b01753
- [5] Zhang F.J., Wang B., Pang F.F., Wang T.Y. // *Proc. SPIE*. 2011. V. 7990. 79900R. doi 10.1117/12.888617.
- [6] Osad'ko I.S., Eremchev I.Yu., Naumov A.V. // *J. Phys. Chem. C*. 2015. 119. N 39. P. 22646. doi 10.1021/acs.jpcc.5b04885
- [7] Francoeur S., Klem J.F., Mascarenhas A. // *Phys. Rev. Lett*. 2004. V. 93. N 6. 067403. doi 10.1103/PhysRevLett.93.067403
- [8] Наумова Н.Л., Васильева И.А., Осад'ко И.С., Наумов А.В. // *Оптика и спектроскопия*. 2005. Т. 98. № 4. С. 585.; *Naumova N.L., Vasil'eva I.A., Osad'ko I.S.* // *Optics and Spectroscopy*. 2005. V. 98. N 4. P. 535. doi 10.1134/1.1914889
- [9] Наумов А.В. // *Успехи физических наук*. 2013. Т. 183. № 6. С. 633. doi 10.3367/UFN.0179.200903n.0322; *Naumov A.V.* // *Physics — Uspekhi*. 2013. V. 56. N 6. P. 605. doi 10.3367/UFNe.0183.201306f.0633
- [10] Ortner G., Yakovlev D.R., Bayer M., Rudin S., Reinecke T.L., Fafard S., Wasilewski Z., Forchel A. // *Phys. Rev. B*. 2004. V. 70. N 20. 201301(R). doi 10.1103/PhysRevB.70.201301.
- [11] Valerini D., Creti A., Lomascolo M., Manna L., Cingolani R., Anni M. // *Phys. Rev. B*. 2005. V. 71. N 23. P. 235409. doi 10.1103/PhysRevB.71.235409
- [12] Favero I., Berthelot A., Cassabois G., Voisin C., Delalande C., Roussignol Ph., Ferreira R., Gerard J.M. // *Phys. Rev. B*. 2007. V. 75. N 7. 073308. doi 10.1103/PhysRevB.75.073308
- [13] Wen X., Sitt A., Yu P., Toh Y.R., Tang J. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012. V. 14. N 10. P. 3505. doi 10.1039/c2cp23844f
- [14] Магарян К.А., Михайлов М.А., Каримуллин К.Р., Васильева И.А., Климушева Г.В. // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2014. Т. 78. № 12. С. 1629. doi 10.7868/S0367676514120199; *Magaryan K.A., Mikhailov M.A., Vasilieva I.A., Karimullin K.R., Klimusheva G.V.* // *Bull. RAS. Phys.* 2014. V. 78. N 12. P. 1336. doi 10.3103/S1062873814120193
- [15] Magarian K.A., Fedyanin V.V., Karimullin K.R., Vasilieva I.A., Klimusheva G.V. // *J. Phys. Conf. Ser.* 2013. V. 478. 012007. doi 10.1088/1742-6596/478/1/012007
- [16] Magaryan K.A., Mikhailov M.A., Karimullin K.R., Knyazev M.V., Eremchev I.Y., Naumov A.V., Vasilieva I.A., Klimusheva G.V. // *J. Lumin.* 2016. V. 169. P. 799. doi 10.1016/j.jlumin.2015.08.064
- [17] Karimullin K.R., Mikhailov M.A., Georgieva M.G., Magaryan K.A., Vasilieva I.A. // *J. Phys. Conf. Ser.* 2018. V. 951. 012011. doi 10.1088/1742-6596/951/1/012011.
- [18] Varshni Y.P. // *Physica*. 1967. V. 34. N 1. P. 149. doi 10.1016/0031-8914(67)90062-6
- [19] O'Donnell K.P., Chen X. // *Appl. Phys. Lett.* 1991. V. 58. N 25. P. 2924. doi 10.1063/1.104723