

Особенности фотолюминесцентных свойств квантовых точек селенида кадмия с примесью меди

© Г.И. Целиков[†], С.Г. Дорофеев*, П.Н. Тананаев*, В.Ю. Тимошенко⁺

⁺ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (физический факультет), 119991 Москва, Россия

* Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (химический факультет), 119991 Москва, Россия

(Получена 16 февраля 2011 г. Принята к печати 25 февраля 2011 г.)

Исследовано влияние легирования медью на фотолюминесцентные свойства квантовых точек селенида кадмия со средним размером 4 нм. Наблюдается тушение экситонной полосы фотолюминесценции квантовых точек и появление примесной полосы фотолюминесценции в ближнем инфракрасном диапазоне после легирования квантовых точек медью. Установлено, что при легировании квантовых точек происходит существенное изменение кинетики фотолюминесценции. В то время как кинетика фотолюминесценции нелегированных квантовых точек хорошо описывается суммой экспоненциальных кривых релаксации, для образцов, легированных медью, в области примесной полосы наблюдается кинетика, описываемая „растянутой“ экспонентой, со средними временами жизни 0.3–0.6 мкс для энергий фотонов в диапазоне 1.47–1.82 эВ. Указанные изменения в фотолюминесцентных свойствах объясняются трансформацией излучательных центров в квантовых точках после легирования атомами меди.

1. Введение

В последнее время интенсивно исследуются полупроводниковые нанокристаллы различного вида, в том числе квантовые точки (КТ), которые могут быть использованы в оптоэлектронных приборах [1]. Прогресс в синтезе коллоидных КТ позволил исследователям изменять свойства нанокристаллов путем введения в их структуру атомов примесей. Так, легирование КТ селенида кадмия атомами меди приводит к тушению экситонной люминесценции и появлению люминесценции в ближнем инфракрасном (ИК) диапазоне [2,3]. Однако природа этой люминесценции до сих пор точно не установлена. Известно, что спектр фотолюминесценции (ФЛ) нелегированных КТ CdSe состоит из экситонной полосы и полосы, связанной с существованием поверхностных дефектов, на которые может идти захват носителей заряда с последующей их рекомбинацией и испусканием света [4]. Есть предположение, что в полосу ФЛ легированных нанокристаллов наряду с исходными дефектами дают вклад дефекты, вызванные появлением вакансий селена, сопровождающих автокомпенсацию носителей заряда при замещении атомов кадмия атомами меди [2].

В данной работе проведено изучение исходных и легированных медью коллоидных КТ CdSe методом спектроскопии ФЛ с временным разрешением с целью установления природы ФЛ легированных образцов.

2. Образцы и методика эксперимента

Исходный образец представлял собой золь нанокристаллов CdSe, которые были синтезированы высокотемпературным методом импульсной нуклеации при темпе-

ратуре 230°C в сильно кипящем растворителе [5]. Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии, форма КТ — сферическая, средний диаметр ~ 4 нм. Концентрация КТ в растворе была $\sim 10^{14}$ см⁻³. В качестве растворителя использовался гексан. Нанокристаллы Cd(Cu)Se были синтезированы по методике, описанной в работе [3]. Атомное содержание меди в нанокристаллах $\sim 1\%$. Форма КТ — тетраэдральная, средний размер КТ 4 нм, концентрация $\sim 10^{14}$ см⁻³. В качестве растворителя использовался CCl₄. При снятии спектров ФЛ возбуждалась излучением Ar-лазера с длиной волны 488 нм. Мощность излучения составляла ~ 10 мВт. При снятии кинетики ФЛ использовалось импульсное излучение N₂-лазера с длиной волны 337 нм (энергия квантов $\hbar\omega = 3.7$ эВ) и длительностью импульса $\tau \approx 10$ нс (энергия в импульсе ~ 10 мкДж). Лазерное излучение фокусировалось на образец в пятно диаметром 2 мм. Сигнал ФЛ регистрировался либо фотодетектором с ПЗС-матрицей (прибор с зарядовой связью) и диапазоном чувствительности 200–1150 нм, либо InGaAs-фотодиодом, сигнал с которого обрабатывался с помощью компьютерной платы АЦП „Signal“ NVL 45. Спектральное разрешение при выполнении эксперимента составило 1 нм. Все измерения проводились при комнатной температуре.

3. Экспериментальные результаты

На рис. 1 представлены спектры ФЛ исходного и легированного образцов. Спектр ФЛ исходного образца состоит из двух полос. Узкий пик с максимумом при энергии 2.15 эВ соответствует полосе экситонной ФЛ, максимум которой сдвинут в коротковолновую область вследствие квантового размерного эффекта. Кроме того,

[†] E-mail: gleb@vega.phys.msu.ru

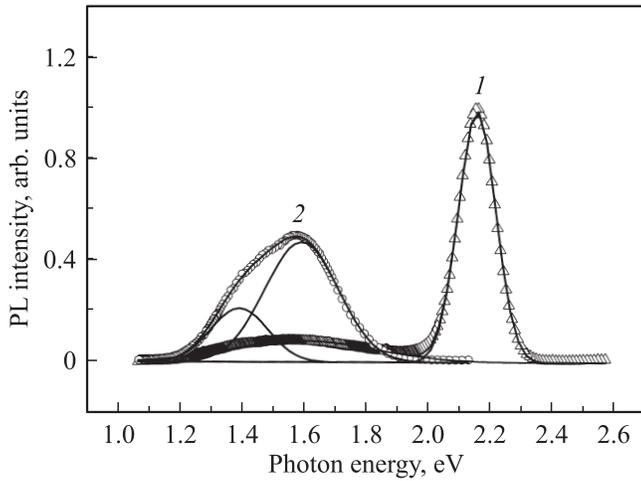


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции (PL) исходного образца (1) и легированного медью образца КТ Cd(Cu)Se (2). Точки — экспериментальные данные, сплошные линии — аппроксимация гауссовыми и пиками.

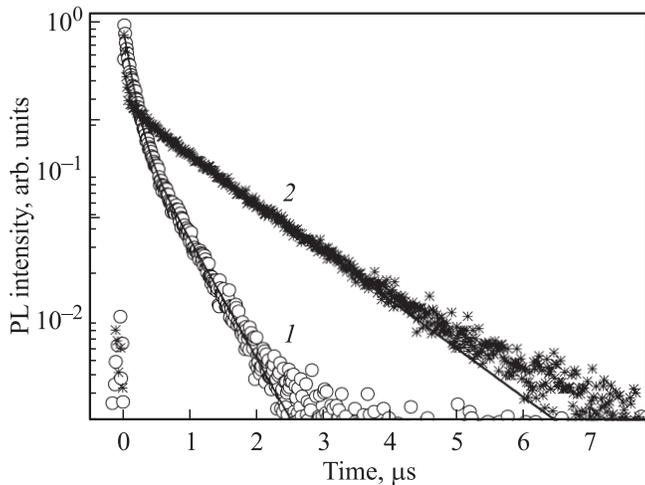


Рис. 2. Временные зависимости интенсивности фотолюминесценции (PL) исходного образца КТ CdSe при энергиях фотона 2.15 (1) и 1.6 эВ (2). Точки — экспериментальные данные, сплошные линии — аппроксимация формулой (1).

в длинноволновой части спектра присутствует широкая полоса люминесценции с максимумом при энергии 1.6 эВ. Такой вид спектра ФЛ хорошо согласуется с тем, что в рекомбинацию вовлечены уровни поверхностных дефектов, в частности акцепторный уровень с энергией $E \approx E_c - 0.6$ эВ. Из рисунка видно, что легирование нанокристаллов CdSe медью приводит к тушению экситонной люминесценции и к трансформации низкоэнергетической полосы спектра ФЛ, которая была аппроксимирована суммой двух гауссовых пиков с максимумами при энергиях 1.6 и 1.4 эВ. По-видимому, полоса ФЛ с максимумом при энергии фотона 1.4 эВ связана с появлением новых излучательных центров, вызванных введением атомов меди в структуру нанокристалла.

На рис. 2 в полулогарифмическом масштабе представлены кривые кинетики ФЛ исходного образца при энергиях 2.15 и 1.6 эВ, соответствующих максимумам экситонной и дефектной полос спектра ФЛ. Из рисунка видно, что кривые кинетики ФЛ не являются моноэкспоненциальными. Изменение интенсивности (I) во времени (t) может быть аппроксимировано суммой двух экспоненциальных зависимостей,

$$I = I_1 \exp(-t/\tau_1) + I_2 \exp(-t/\tau_2), \quad (1)$$

где I — интенсивность ФЛ, t — время, а времена спада составляют $\tau_1 = 110$ нс, $\tau_2 = 500$ нс и $\tau_1 = 18$ нс, $\tau_2 = 1290$ нс для кинетик при энергиях 2.15 и 1.6 эВ соответственно. Спектральные зависимости времен τ_1 , τ_2 представлены на рис. 3.

По-видимому, быстрая компонента спада соответствует излучательной рекомбинации светлого экситона, а медленная — темного [6]. Косвенно это подтверждается зависимостью положения пика ФЛ от энергии квантов лазерного возбуждения и аномально большим стоксовым сдвигом, обнаруженными при исследовании этих образцов [7]. Также можно предположить, что быстрая и медленная компоненты кинетики ФЛ соответствуют спаду ФЛ нанокристаллов с большим и меньшим числом поверхностных дефектов. Данное предположение подтверждается результатами, полученными из анализа кинетики при других энергиях фотона в пределах спектра ФЛ (рис. 3).

Кривые кинетики ФЛ легированного образца, измеренные при двух различных энергиях фотона в пределах спектра, представлены на рис. 4. Кривые спада были аппроксимированы так называемой „растянутой“ экспонентой,

$$I = I_0 \exp[-(t/\tau)^b], \quad (2)$$

где τ — среднее время жизни относительно ФЛ, b — параметр неэкспоненциальности. Стоит отметить, что

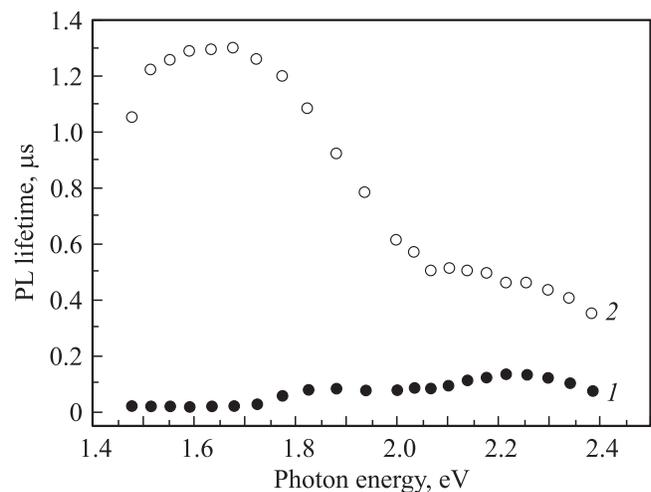


Рис. 3. Времена жизни, соответствующие быстрой (1) и медленной (2) компонентам спада фотолюминесценции (PL) исходного образца КТ CdSe.

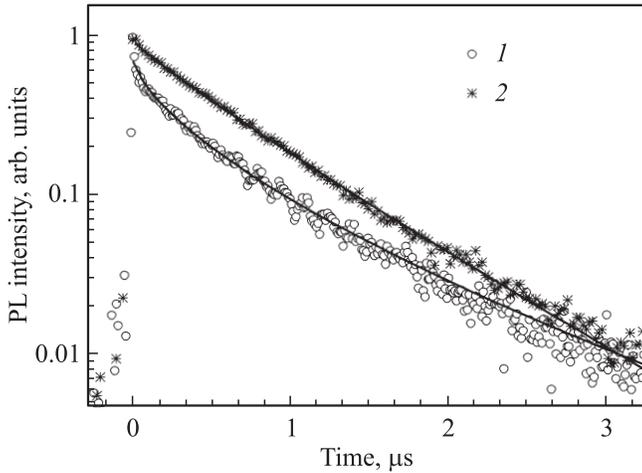


Рис. 4. Кривые кинетики фотолюминесценции (PL) образца КТ Cd(Cu)Se при энергиях фотонов 1.48 (1) и 1.72 эВ (2). Точки — экспериментальные данные, линии — аппроксимация формулой (2).

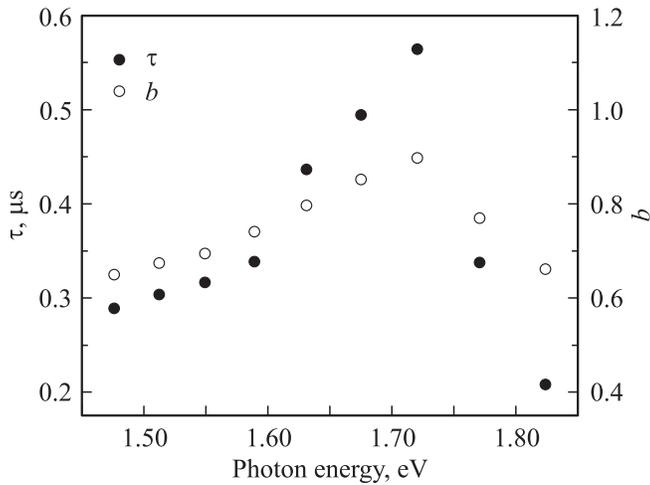


Рис. 5. Зависимости среднего времени спада фотолюминесценции (τ) и параметра неэкспоненциальности (b) от энергии фотонов для образцов КТ Cd(Cu)Se.

кривые спада ФЛ, легированного образца хуже аппроксимируются формулой (1), в то время как аппроксимация „растянутой“ экспонентой давала наилучший результат. Данный факт можно объяснить тем, что дефекты, вызванные введением атомов меди в структуру КТ и локализованные в различных частях объема КТ, дают дополнительный вклад в низкоэнергетичную полосу ФЛ. Зависимости τ и b от энергии фотона представлены на рис. 5. Указанные зависимости носят немонотонный характер. При увеличении энергии фотона с 1.48 до 1.72 эВ среднее время жизни увеличивается с 0.3 до 0.6 мкс, в то время как параметр неэкспоненциальности становится близким к 1. При дальнейшем увеличении энергии фотона до 1.83 эВ наблюдалось уменьшение среднего времени жизни до 0.2 мкс.

Указанная немонотонная зависимость подтверждает гипотезу о том, что вклад в низкоэнергетичную полосу ФЛ наряду с исходными поверхностными дефектами нанокристаллов дают дефекты, вызванные введением атомов меди в структуру нанокристалла. Кроме того, судя по рис. 5, эти примесные дефекты по-разному локализованы внутри объема нанокристалла. Отметим, что величина параметра неэкспоненциальности приближается к единице не в максимуме полосы ФЛ, а на ее высокоэнергетичном плече (1.72 эВ). Можно предположить, что ФЛ для указанной спектральной области соответствует примеси меди, локализованной внутри КТ, а также поверхностным дефектам. В то же время для более низкоэнергетичной ФЛ существенным становится вклад от атомов меди приповерхностной области КТ.

4. Заключение

Проведено исследование квантовых точек CdSe и Cd(Cu)Se методом ФЛ и обнаружено тушение экситонной ФЛ наряду с появлением интенсивной полосы ФЛ в ближнем ИК диапазоне, а также изменение кинетики ФЛ в легированных медью образцах. Указанные изменения объясняются трансформацией излучательных центров в КТ после легирования атомами меди.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП МГУ им. М.В. Ломоносова.

Список литературы

- [1] A.P. Alivisatos. *J. Phys. Chem.*, **100**, 13 226 (1996).
- [2] R.W. Meulenberg, T. Buuren, K.M. Hanif, T.M. Willey, G.F. Strouse, L.J. Terminello. *Nano Lett.*, **4**(11), 2277 (2004).
- [3] P.N. Tananaev, S.G. Dorofeev, R.B. Vasiliev, K.O. Znamenkov, T.A. Kuznetsova. *Mendelev Commun.*, **19**, 131 (2009).
- [4] V.N. Babemtsov. *Semicond. Phys., Quant. Electron. Optoelectron.*, **9**(3), 94 (2006).
- [5] R. Vasiliev, S. Dorofeev, D. Dirin, D. Belov, T. Kuznetsova. *Mendelev Commun.*, **14**, 169 (2004).
- [6] C. de Mello Donegá, M. Bode, A. Meijering. *Phys. Rev. B*, **74**, 085 320 (2006),
- [7] Г.И. Целиков, С.Г. Дорофеев, О.А. Шалыгина, В.Ю. Тимошенко. *Изв. РАН. Сер. физ.*, **74**(12), 1833 (2010).

Редактор Л.В. Шаронова

Photoluminescent properties of doped with copper cadmium selenide quantum dots

G.I. Tselikov⁺, S.G. Dorofeev*, P.N. Tananaev*,
V.Yu. Timoshenko⁺

⁺ Moscow State University (Faculty of Physics),
119991 Moscow, Russia

* Moscow State University (Faculty of Chemistry),
119991 Moscow, Russia

Abstract We study the effect of doping of cadmium selenide quantum dots with copper on its photoluminescent properties. It was found that copper doping leads to quenching of excitonic photoluminescence and appearance of photoluminescence band in the near infrared region of the spectrum. The kinetic curves of photoluminescence were found to suffer a dramatic change after doping quantum dots with copper. While the kinetics of photoluminescence of undoped quantum dots is well described by a biexponential law, the copper doped quantum dots demonstrate kinetic that is described by an extended law with lifetimes varying from 0.3 to 0.6 μ s for the photon energies varying from 1.47 to 1.82 eV. The observed modification of photoluminescence spectra and lifetimes can be explained by transformation of luminescent centers in quantum dots after doping with copper.