

Перенос энергии электронного возбуждения между квантовыми точками CdS и углеродными нанотрубками

А. А. Зарубанов¹⁾, К. С. Журавлев, Т. А. Дуда, А. В. Окотруб⁺

Институт физики полупроводников СО РАН, 630090 Новосибирск, Россия

⁺Институт неорганической химии им. Николаева СО РАН, 630090 Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 26 декабря 2011 г.

После переработки 6 февраля 2012 г.

Исследована стационарная и нестационарная фотолюминесценция (ФЛ) квантовых точек CdS, расположенных на подложке кремния и на углеродных нанотрубках. В спектре ФЛ квантовых точек на подложке кремния доминирует полоса, обусловленная электронными переходами между уровнями размерного квантования в квантовых точках. При нанесении квантовых точек на углеродные нанотрубки интенсивность этой полосы значительно уменьшается. Кроме того, ускоряется кинетика затухания ФЛ, что свидетельствует о дополнительном канале ухода носителей заряда из квантовых точек. Анализ полученных экспериментальных данных показывает, что, скорее всего, происходит перенос энергии из квантовых точек CdS в углеродные нанотрубки по механизму Ферстера. Эффективность этого процесса превышает 60 %.

Изучение переноса энергии электронного возбуждения в жидких и твердых телах составляет одну из фундаментальных проблем физики конденсированного состояния [1, 2]. Понимание процесса переноса энергии является важным, поскольку он служит промежуточным этапом между актом возбуждения и тем конечным процессом, в котором энергия электронов используется. Перенос энергии может осуществляться квазичастицами или электромагнитным полем. Перенос энергии электромагнитным полем впервые описал Ферстер [3]. Он рассмотрел перенос энергии, обусловленный слабым диполь-дипольным взаимодействием между донором и акцептором (флуоресцентный резонансный перенос энергии, ФРПЭ). Позже Декстер обобщил теорию Ферстера на случай мультипольных и обменных взаимодействий [4]. Дальнейшее развитие теории Ферстера–Декстера состояло в учете осложняющих факторов и уточнении границ ее применимости [1].

В настоящее время наибольший интерес вызывает перенос энергии электронного возбуждения в наноструктурах, представляющих перспективный материал с физической и прикладной точек зрения. В наноструктурах квазичастицы могут туннелировать через потенциальный барьер конечной ширины, разделяющий наночастицы. Этот процесс активно исследуется как теоретически, так и экспериментально [5–9]. Механизм переноса энергии Ферстера–Декстера между квантовыми точками (КТ) был теоретически рассмотрен в работе [10]. Эксперимен-

тально ФРПЭ между КТ изучался в работах [11–15]. В этих работах наблюдали уменьшение интенсивности и ускорение кинетики затухания фотолюминесценции (ФЛ) КТ, играющих роль донора, и возрастание интенсивности ФЛ КТ, выступающих в роли акцептора. Было показано, что эффективность переноса энергии между КТ может быть достаточно велика, более 50 %. Она зависит от расстояния между КТ. При расстоянии между КТ, превышающем примерно 10 нм, перенос энергии прекращается.

В последнее время активно исследуются свойства композиционных структур, состоящих из углеродных нанотрубок (УНТ) и полупроводниковых КТ. На подобных структурах возможно исследование новых физических явлений. Кроме того, они могут найти широкое практическое применение, например в оптоэлектронике, фотогальванике и фотовольтаике [16, 17]. Одной из основных проблем исследования таких композитных структур является изучение переноса энергии между двумя составляющими, одна из которых может выступать в роли донора, а другая – в роли акцептора.

В данной работе экспериментально исследовался перенос энергии электронного возбуждения между КТ сульфида кадмия и УНТ.

Для изучения явления переноса энергии были изготовлены образцы с КТ CdS, помещенными на слой УНТ. Массивы из вертикально ориентированных УНТ были синтезированы на кремниевых подложках монокристаллического кремния (100) методом химического разложения паров реакционной смеси толуол/ферроцен при температуре 820 °С по мето-

¹⁾ e-mail: alexsundr@mail.ru

дике, описанной ранее в работе [18]. На УНТ наносились КТ CdS, синтезированные методом Ленгмюра–Блоджетт [19]. Для пассивации поверхности и увеличения интенсивности ФЛ КТ отжигались в атмосфере аммиака при температуре 200 °С [20]. По данным исследований с помощью растрового электронного микроскопа и просвечивающего электронного микроскопа длина УНТ совпадала с толщиной пленки, равной примерно 100 нм, внешний диаметр УНТ составлял 10–30 нм, число слоев варьировалось от 7 до 30. Кроме УНТ, образцы содержали инкапсулированные в углеродных оболочках наночастицы железа, которые являлись катализатором роста УНТ. Плотность УНТ на подложке составляла около 10^{10} см⁻². Размер и плотность КТ CdS оценивались с помощью атомно-силового и электронного микроскопов на реперных образцах, представляющих собой подложку кремния с нанесенными на нее КТ CdS. Средний размер КТ составил около 3 нм при плотности около 10^{11} см⁻².

Измерения ФЛ проводились в геометрии на отражение. Возбуждение стационарной ФЛ образцов осуществлялось непрерывным He–Cd лазером с длиной волны 325 нм и средней плотностью возбуждения около 0.5 Вт/см². Для измерений ФЛ с временным разрешением применялся импульсный N₂ лазер с длиной волны 337.1 нм, частотой повторения импульсов 1 кГц, энергией в импульсе 10^4 Вт/см². Температура измерений составляла 5 и 300 К.

На рис. 1 представлены измеренные при $T = 5$ К спектры ФЛ двух образцов: образца с КТ CdS на под-

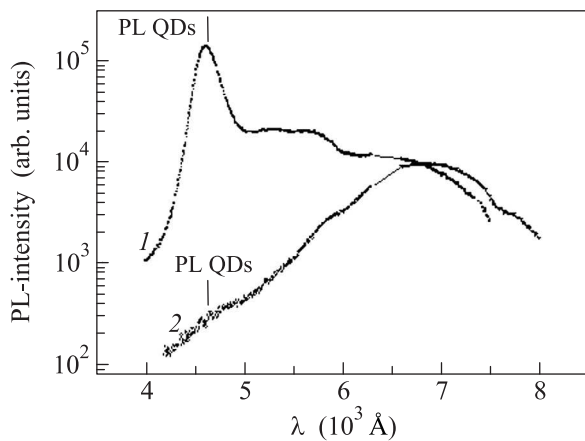


Рис. 1. Спектры ФЛ образцов КТ CdS на Si (1) и КТ CdS на УНТ (2), отожженных при 200 °С в атмосфере NH₃. Температура измерения 5 К

ложке кремния и образца с КТ CdS на УНТ, нанесенными на кремниевую подложку, после отжига при 200 °С в атмосфере NH₃. В спектре ФЛ КТ CdS на Si доминирует высокоэнергетический пик с максимумом

около 460 нм (2.69 эВ) с шириной на полувысоте 0.15 эВ и присутствует широкое плечо слабой интенсивности в диапазоне длин волн 510–750 нм. Высокоэнергетический пик обусловлен электронными переходами между уровнями размерного квантования в КТ [19]. На широком плече имеются три слабо выраженные полосы разной интенсивности. Две полосы с максимумами на длинах волн 528 и 574 нм, скорее всего, связаны с переходами через уровни вакансий серы в CdS [21], а полоса с максимумом около 690 нм, вероятно, обусловлена рекомбинацией в остатках матрицы Ленгмюра–Блоджетт.

Спектр ФЛ КТ CdS на УНТ существенно отличается от спектра образца КТ CdS на Si. Хорошо видно, что значительно (примерно на 2.5 порядка величины) снизилась интенсивность полосы КТ, в то время как интенсивность полосы при 690 нм изменилась незначительно. Кроме того, в спектре ФЛ этого образца видны две слабо выраженные полосы при 537 и 582 нм, которые соответствуют полосам в спектре образца КТ CdS на Si, но несколько сдвинуты в область низких энергий.

Многослойные УНТ не имеют спектральных особенностей в исследуемом диапазоне. Это связано с тем, что синтезированные УНТ диаметром от 10 до 30 нм имеют металлические свойства, а появление запрещенной зоны в однослойных УНТ начинается при диаметре менее 5 нм [22].

На рис. 2 приведены кривые затухания ФЛ после импульсного возбуждения КТ CdS на Si и КТ CdS на УНТ, измеренные в одной и той же точке спектра

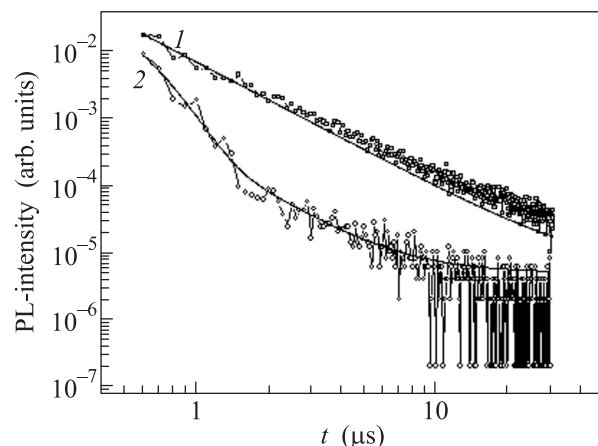


Рис. 2. Кинетика ФЛ образцов КТ CdS на Si (1) и КТ CdS на УНТ (2) при температуре 5 К, измеренная на длине волн 480 нм

(480 нм). Кинетика затухания ФЛ образца КТ CdS на Si описывается степенной функцией вида

$$I(t) = I_0 + A_0 t^{\gamma_1} \quad (1)$$

(сплошная линия на рис. 2) с коэффициентом γ_1 , равным -1.87 ± 0.2 . Неэкспоненциальное затухание ФЛ

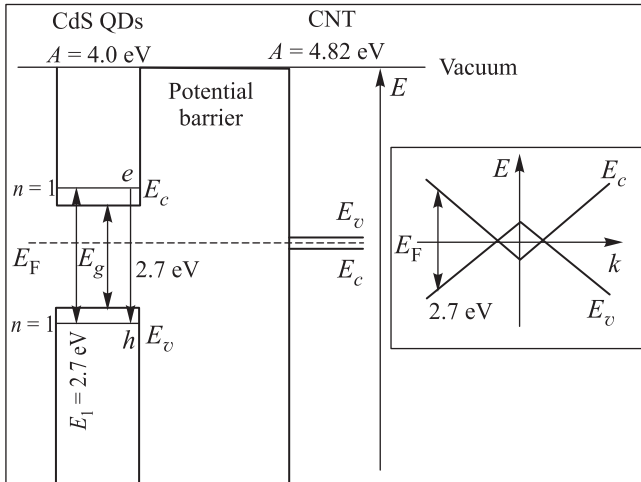


Рис. 3. Схематическое изображение ФРПЭ

КТ обусловлено многократно повторяющимися процессами захвата и эмиссии носителей заряда поверхностными состояниями [23]. Для последующих оценок время рекомбинации экситонов в КТ CdS бра-лось равным времени, за которое интенсивность ФЛ уменьшается в e раз. Это время равно примерно 446нс.

Кинетика ФЛ КТ CdS на УНТ (кривая 2) включа-ет в себя два участка. На первом из них затухание ФЛ идет быстро, а на втором – медленнее, так же как в КТ CdS на Si. Ускорение затухания на начальном участке кинетики ФЛ КТ CdS на УНТ мы связыва-ем с переносом электронного возбуждения из КТ в УНТ. Второй участок на кривой затухания ФЛ об-разца КТ CdS на УНТ может быть обусловлен нали-чием КТ CdS, лежащих непосредственно на кремни-евой подложке. Исходя из плотности КТ CdS и УНТ (10^{11} см^{-2} и 10^{10} см^{-1}), можно оценить, что 99% КТ CdS лежит на поверхности УНТ и 1% КТ провалива-ется между УНТ и попадает на кремниевую подлож-ку. Кинетику ФЛ КТ CdS на УНТ можно описать суммой экспоненты и степенной функции (1):

$$I(t) = I_0 + A_1 \exp(t/\tau_1) + A_2 t^{\gamma_2} \quad (2)$$

(сплошная линия на рис. 2), где $A_1 = 0.250$, $\tau_1 = = 0.171 \text{ мкс}$, $A_2 = 0.001$ и $\gamma_2 = 2.1 \pm 0.2$. Коэффици-енты A_1 и A_2 показывают доли экситонов, рекомби-ровавших в КТ, расположенных на УНТ и на кремнии

соответственно. Они равны $A_1 = 0.4\%$ и $A_2 = 99.6\%$, что хорошо совпадает с оценкой доли КТ CdS, распо-ложенных на УНТ и на кремнии.

Проведенный анализ показывает, что имеет мес-то сокращение в 2.5 раза времени жизни носителей заряда в КТ CdS на УНТ. При этом в КТ, попавших на подложку Si, время жизни носителей не измени-лось. Эти факты свидетельствует о дополнительном канале ухода носителей заряда из КТ CdS в УНТ. Ме-ханизмов ухода носителей заряда может быть два: туннелирование и ФРПЭ.

На рис. 3 схематически представлен вид энерге-тической диаграммы композитной структуры КТ CdS/УНТ. Для построения энергетической диаграм-мы применялось правило электронного сродства, или правило Андерсона [24], согласно которому разрыв в зоне проводимости равен разности электронного сродства двух материалов:

$$\Delta E_c = \chi_2 - \chi_1, \quad (3)$$

а разрыв валентной зоны

$$\Delta E_v = E_{g2} - E_{g1} - \Delta E_c. \quad (4)$$

Электронное сродство для CdS $\chi_1 = 4.0 \text{ эВ}$ [25], а для УНТ $\chi_2 = 4.8 \text{ эВ}$ [26]. Поскольку исследуемые КТ специально не легировались, а по литературным данным легирование КТ – довольно сложная техно-логическая задача (см., например, [27]), мы анали-зировали случай нелегированных КТ. В этом случае уровень Ферми лежит примерно в середине запрещен-ной зоны КТ CdS. Расстояние от уровня Ферми до уровня размерного квантования электронов (μ) рав-но 1.35 эВ. Тогда термодинамическая работа выхода для КТ CdS, рассчитываемая как $\chi + \mu$, равна 5.35 эВ, а разрывы зон $\Delta E_c = 0.8 \text{ эВ}$ и $\Delta E_v = -3.5 \text{ эВ}$.

Из полученной диаграммы следует, что энергия электронов в углеродных нанотрубках на уровне их туннелирования должна составлять 0.8 эВ. Согласно линейному закону дисперсии УНТ вида $E = V_F \hbar k$, где V_F – скорость Ферми, равная 10^6 м/с [28], это соответствует значению квазиимпульса электронов $1.2 \cdot 10^9 \text{ м}^{-1}$. В то же время максимальное значе-ние квазиимпульса электрона из-за рассеяния на гра-ницах КТ диаметром 3 нм составляет $1.7 \cdot 10^8 \text{ м}^{-1}$. Следовательно, туннельный уход электронов из КТ в УНТ маловероятен.

Отметим, что если не принимать во внимание ограничения, накладываемые законом сохранения квазиимпульса, то ускорение кинетики ФЛ можно связать с туннелированием электронов. Время тун-нелирования, соответствующее измеренному време-

ни жизни носителей заряда в КТ (0.2 мкс), получается при наличии слоя матрицы толщиной порядка 5 нм, имеющей ширину запрещенной зоны около 4 эВ [19] и обеспечивающей барьер высотой примерно 0.7 эВ. Однако наши исследования структур с CdS КТ методами атомно-силовой и вакуумной туннельной микроскопии свидетельствуют о том, что отжиг при 200 °С приводит к полному испарению органической матрицы [29]. Слой окисла на углероде отсутствует.

С другой стороны, выполняются все условия реализации ФРПЭ. В этом случае возбуждение носителей заряда в УНТ происходит электромагнитной волной на расстоянии между донором и акцептором, меньшим, чем длина волны излучения донора. При переносе энергии по механизму Ферстера важным условием является перекрытие спектров ФЛ донора и поглощения акцептора. Поскольку спектр поглощения многослойных УНТ является непрерывным и не имеет особенностей в оптическом диапазоне частот [30], он всегда перекрывается со спектром ФЛ НК CdS. Данный механизм переноса предполагает уменьшение интенсивности ФЛ донора и увеличение интенсивности ФЛ акцептора при условии, что носители заряда в акцепторе рекомбинируют преимущественно с испусканием фотона. Очевидно, что если носители заряда рекомбинируют на акцепторе безызлучательно, то ФЛ акцептора просто не возникает, что и наблюдается в нашем случае.

Стоит отметить, что носители заряда не уходят из КТ CdS в кремний. Кремний достаточно легко окисляется в атмосфере при комнатной температуре. При этом образуется слой двуокиси кремния с шириной запрещенной зоны порядка 10 эВ и толщиной до 6 нм. Таким образом, между КТ и кремнием существует энергетический барьер высотой 4 эВ и толщиной 6 нм, который эффективно препятствует уходу электронов из КТ в кремний. Большая толщина окисла препятствует также и ФРПЭ из КТ CdS в кремний, поскольку вероятность переноса быстро уменьшается с увеличением расстояния [1–4].

Полученные данные позволяют оценить эффективность ФРПЭ, используя выражение, предложенное в работе [11]:

$$E_{\text{ФРЭТ}} = (1 - \tau_{DA}/\tau_D) \cdot 100\%, \quad (5)$$

где τ_{DA} – время переноса энергии между донором и акцептором, τ_D – время жизни в доноре. Полагая $\tau_{DA} = 171$ нс и $\tau_D = 446$ нс, получаем, что эффективность переноса энергии электронного возбуждения из КТ CdS в УНТ составляет 61.7%.

Таким образом, в работе обнаружено ослабление интенсивности стационарной ФЛ и ускорение кинетики затухания ФЛ КТ CdS на УНТ, связанное с переносом энергии из КТ CdS в УНТ, скорее всего по механизму Ферстера. Эффективность этого переноса превышает 60%.

Авторы выражают благодарность Л.Г. Булушевой за подготовку образцов с КТ на УНТ.

1. В. М. Агранович, М. Д. Галанин, *Перенос электронного возбуждения в конденсированных средах*, М.: Наука, 1978.
2. В. Л. Ермолаев, Е. Н. Бодунов, Е. В. Свешникова, Т. А. Шахвердов, *Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения*, Л.: Наука, 1977.
3. T. Forster, *Ann. Physik* **2**, 55 (1948).
4. D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.* **21**(5), 836 (1953).
5. Y. Wang, X. J. Pei, Z. G. Xing et al., *Appl. Phys. Lett.* **91**, 061902 (2007).
6. R. Heitz, I. Mukhametzhano, P. Chen et al., *Phys. Rev. B* **58**(16), 10151 (1998).
7. D. L. Huffaker and D. G. Deppe, *Appl. Phys. Lett.* **73**(3), 366 (1998).
8. X. L. Zhou, Y. H. Chen, H. Y. Zhang et al., *J. Appl. Phys.* **109**, 083501 (2011).
9. J. W. Tomm, T. Elsaesser, Yu. I. Mazur et al., *Phys. Rev. B* **67**, 045326 (2003).
10. A. O. Govorov, *Phys. Rev. B* **68**, 075315 (2003).
11. M. Lunz, A. L. Bradley, W. Chenbet et al., *Superlattices and Microstructures* **47**, 98 (2010).
12. T. S. Shamirzaev, D. S. Abramkin, D. V. Dmitriev et al., *Appl. Phys. Lett.* **97**, 263102 (2010).
13. A. O. Govorov, *Phys. Rev. B* **71**, 155323 (2005).
14. C. R. Kagan, C. B. Murray, and M. G. Bawendi, *Phys. Rev. B* **54**(12), 8633 (1996).
15. A. Ahmad, K. Kern, and K. Balasubramanian, *Chem. Phys. Chem.* **10**, 905 (2009).
16. J. M. Lee, J. S. Park, S. H. Lee et al., *Adv. Mater.* **23**, 629 (2011).
17. B. Liu, M. A. McCarthy, Y. Yoon et al., *Adv. Mater.* **20**, 3605 (2008).
18. А. В. Окотруб, Л. Г. Булушева, А. Г. Кудашов и др., *Российские нанотехнологии* **3**(3–4), 28 (2008).
19. Е. А. Багаев, К. С. Журавлев, Л. Л. Свешникова и др., *ФТП* **37**, 1358 (2003).
20. Е. А. Багаев, К. С. Журавлев, Л. Л. Свешникова и др., *ФТП* **42**(6), 718 (2008).
21. N. Chestnoy, T. D. Harris, R. Hull et al., *The Journal of Physical Chemistry* **90**(15), 3393 (1986).
22. M. Endo, T. Hayashi, Y. Kim et al., *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **362**, 2223 (2004).
23. А. А. Зарубанов, Л. А. Свешникова, and К. С. Журавлев, *The 6th International Conference on Quantum Dots, Nottingham, UK, 26–30 April 2010*, Abstract book, p. 237.

24. R. I. Anderson, *Solid State Elec.* **5**, 341 (1962).
25. A. L. Goodman, *J. Appl. Phys.* **35**, 573 (1964).
26. S. Suzuki, C. Bower, Y. Watanabe et al., *Appl. Phys. Lett.* **76**(26), 4007 (2000).
27. D. V. Talapin, J.-S. Lee, M. V. Kovalenko et al., *Chem. Rev.* **110**, 410 (2010).
28. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov et al., *Nature* **438**, 197 (2005).
29. D. Yu. Protasov, W.-B. Jian, K. A. Svit et al., *J. Phys. Chem. C* **115**(41), 20148 (2011).
30. П. Н. Гевко, А. В. Окотруб, Л. Г. Булушева и др., *ФТТ* **48**(5), 755 (2006).