

Природа люминесценции квантовых точек PbS, синтезированных в матрице Ленгмюра–Блоджетт

Д. В. Гуляев¹⁾, С. А. Бацанов, А. К. Гутаковский, К. С. Журавлев

Институт физики полупроводников им. А.В.Ржанова СО РАН, 630090 Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 15 мая 2017 г.

После переработки 5 июня 2017 г.

Изучены люминесцентные и структурные свойства PbS квантовых точек (КТ) в матрице Ленгмюр–Блоджетт, а также после ее удаления. Установлено, что пик фотолюминесценции КТ в матрице находится вблизи 1.6 эВ, тогда как удаление матрицы приводит к исчезновению люминесценции. Вне матрицы КТ начинают люминесцировать с энергией 0.8 эВ только после многодневной выдержки на воздухе, что связывается нами с пассивацией поверхностных дефектов в результате окисления. Методом просвечивающей микроскопии определено распределение КТ по размерам в исходной матрице Ленгмюр–Блоджетт и после ее удаления. Для КТ с различными оболочками – Ленгмюр–Блоджетт матрица/алканы или окисел проведен расчет спектров фотолюминесценции, исходя из распределения КТ по размерам. Установлено, что смещение спектра фотолюминесценции КТ в сторону меньших энергий обусловлено уменьшением высоты барьеров и увеличением размеров квантовых точек.

DOI: 10.7868/S0370274X17130045

На сегодняшний день PbS является одним из наиболее распространенных узкозонных полупроводников, применяемым для создания ИК-детекторов, солнечных элементов, сенсоров и многих других полупроводниковых приборов. В последнее время активно изучают физические свойства квантовых точек (КТ) на основе этого материала [1–11]. Интерес к таким КТ связан с малыми эффективными массами, как электрона, так и дырки в PbS, составляющими приблизительно $0.08m_0$ [12]. Столь малые эффективные массы электрона и дырки позволяют менять энергетический спектр PbS КТ в широких пределах от долей эВ (ширина запрещенной зоны PbS составляет 0.43 эВ [12]) до нескольких эВ в зависимости от ее размера и материала оболочки.

Обычно PbS КТ получают методом коллоидной химии. В этом случае в качестве оболочки КТ выступают лиганды, состоящие чаще всего из органических материалов [1, 2, 4–7]. Такие КТ легко окисляются, что приводит к тушению люминесценции и сдвигу полосы фотолюминесценции (ФЛ) в высокоэнергетическую сторону из-за уменьшения размеров КТ [9–11]. В данной работе мы сообщаем об обнаружении и исследовании противоположного эффекта: увеличении интенсивности ФЛ и сдвигу спектра в сторону меньших энергий при окислении КТ с обо-

лочкой из алканов – остатков матрицы Ленгмюр–Блоджетт (ЛБ).

Исследуемые структуры были получены методом ЛБ на двух типах подложек – сапфире (для оптических измерений) и кремнии (для микроскопии). Исходно на подложку наносят беганат свинца, который затем сульфидируют при комнатной температуре под действием H_2S с образованием бегеновой кислоты ($C_{21}H_{43}COOH$, матрицы) и частиц сульфида свинца. После этого часть образцов отжигают в атмосфере аммиака NH_3 при температуре 125 °С в течение 2 ч для удаления матрицы, которое подтверждается исчезновением линии, соответствующей $COOH$ связи из ИК спектров образцов. Толщина ЛБ-матрицы в разных образцах составляла 4 и 8 монослоев (МС). В образцах для просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) пленку ЛБ наносят на тонкую углеродную пленку, расположенную на металлической сетке, которую крепят к кремниевой подложке. В качестве реперного образца при измерении ФЛ использовали бегеновую кислоту на подложках сапфира.

Для определения кристаллической структуры и размеров КТ использовали ПЭМ высокого разрешения, которая была выполнена на электронном микроскопе TITAN 80-300 (FEI) – латеральное разрешение 0.79 Å, диапазон энергий электронов 80–300 кВ. Для регистрации изображений сканирующей просвечивающей микроскопии (СПЭМ) использовали высоко-

¹⁾e-mail: gulyaev@isp.nsc.ru

угловой кольцевой детектор темного поля. Для возбуждения ФЛ применяли HeCd и YAG лазеры с длиной волны/максимальной мощностью 325 нм/10 мВт и 527 нм /140 мВт соответственно. Регистрацию ФЛ выполняли с помощью двойного дифракционного монохроматора, а в видимом диапазоне при помощи Si CCD-матрицы, в ближнем ИК диапазоне (0.8–1.7 мкм) при помощи Ge-фотодетектора.

Типичный спектр ФЛ образцов после сульфидирования (образования КТ в матрице) представлен на рис. 1а. От толщины ЛБ-матрицы (4 или 8 МС) фор-

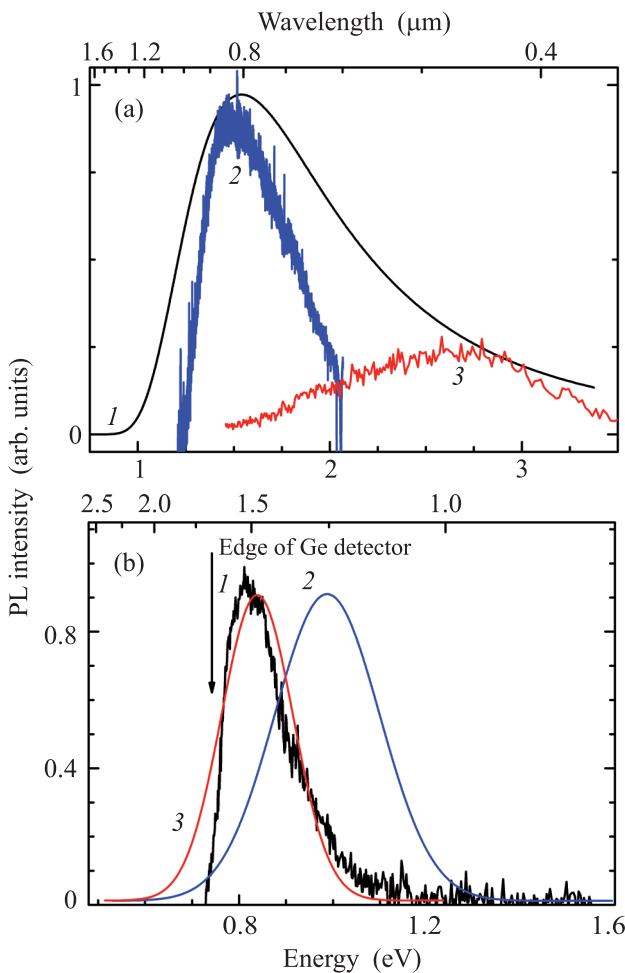


Рис. 1. (Цветной онлайн) (а) – Расчетный (1) и измеренные спектры ФЛ PbS КТ в ЛБ-матрицах (2) и (3). Толщина ЛБ-матрицы – 4 монослоя. (б) – Измеренный (1) и расчетные спектры ФЛ КТ после отжига с оболочкой из алканов (2) и из окисла (3). $T = 300\text{ K}$

ма спектра ФЛ не зависит. В спектре доминирует полоса с максимумом вблизи 1.6 эВ, шириной на полувысоте около 0.5 эВ, а также наблюдается полоса ФЛ с максимумом около 2.5 эВ. Высокоэнергетическую полосу ФЛ мы связываем с рекомбинацией

в ЛБ-матрице, поскольку она также наблюдается в спектре ФЛ реперной ЛБ-матрицы (см. рис. 1а). Поскольку ее энергия меньше ширины запрещенной зоны ЛБ-матрицы, составляющей 4.6 эВ [13], то эта полоса связана с переходами через дефекты в матрице. Полоса ФЛ с максимумом вблизи 1.6 эВ (что больше ширины запрещенной зоны объемного PbS, составляющей 0.43 эВ) в спектрах ЛБ-матрицы отсутствует, позволяя связать эту полосу с рекомбинацией носителей заряда в PbS КТ. Отжиг образцов приводит к исчезновению какой-либо люминесценции, что свидетельствует о высоком уровне дефектов после удаления матрицы. Однако после нахождения на открытом воздухе при комнатной температуре в течение 2–4 дней образцы с удаленной матрицей начинают люминесцировать. В спектрах ФЛ появляется полоса с максимумом около 0.8 эВ и шириной на полувысоте около 0.15 эВ (см. рис. 1б). Положение этой линии с увеличением времени выдержки на воздухе не изменяется, растет только ее интенсивность ФЛ, достигая исходной приблизительно через месяц после удаления матрицы. В спектрах отожженного реперного образца эта полоса отсутствует. Мы полагаем, что появление этой ФЛ свидетельствует о формировании окисла на поверхности КТ с сопутствующей пассивацией поверхностных дефектов.

Однако, согласно литературным данным, при окислении квантовой точки из-за уменьшения ее размеров фотолюминесценция должна сдвинуться в сторону более высоких энергий [10], что мы не наблюдаем. С другой стороны, известно, что для КТ сульфидов характерно укрупнение при отжиге [8]. Поэтому для определения размеров КТ мы исследовали образцы методом ПЭМ. На рис. 2 представлены характерные темнопольные СПЭМ изображения пленки ЛБ бегената свинца толщиной 4 МС после сульфидирования, а также после удаления матрицы. Квантовые точки визуализированы на этом изображении в виде более светлых областей по сравнению с фоном. На изображениях КТ как в матрице, так и после удаления матрицы, хорошо различимы кристаллические плоскости. Из анализа межплоскостных расстояний КТ установлено, что нанокристаллы PbS формируются с кубической кристаллической решеткой типа Fm3m с параметром ячейки $a = 0.59\text{ nm}$.

Результаты статистической обработки СПЭМ изображений представлены на рис. 3. Распределение КТ по размерам как в матрице, так и после ее удаления, хорошо описывается функцией Гаусса. Согласно этому распределению средний размер квантовых точек, находящихся в матрице, составляет около 2.5 нм и 4.3 нм после ее удаления.

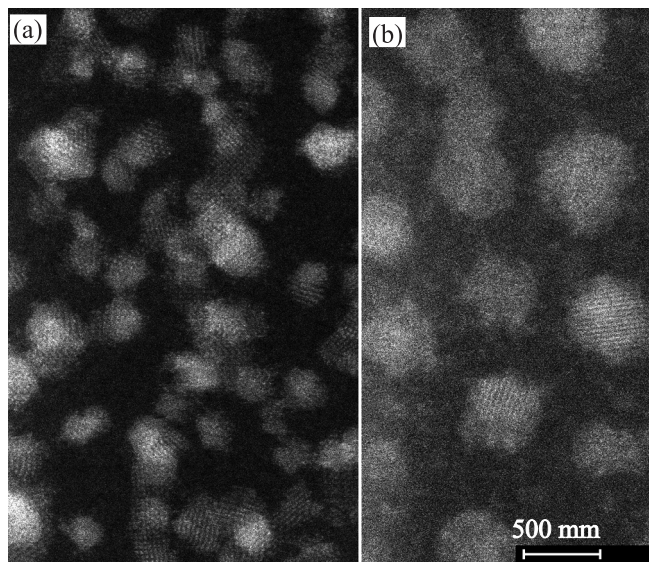


Рис. 2. СЭМ изображения: а – образца с нанокристаллами PbS в матрице (4 монослоя), б – образца с нанокристаллами PbS после удаления матрицы

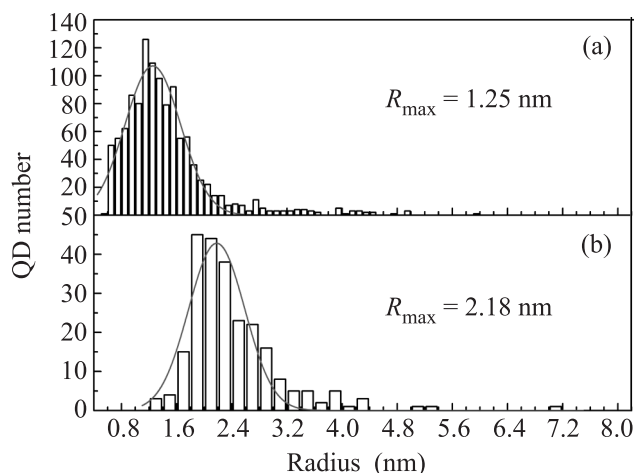


Рис. 3. Распределение по размерам $N(R)$ квантовых точек, находящихся в матрице (а) и после ее удаления (б). Экспериментальные данные представлены в виде гистограмм, сплошными красными линиями приведена их аппроксимация распределением Гаусса

Дисперсия размеров в обоих случаях составляет 0.8 нм. Установленные размеры КТ характерны для частиц сульфидов, синтезируемых при помощи метода Ленгмюр–Блоджетт [8, 14]. Следует отметить, что на СЭМ изображениях образцов с удаленной матрицей присутствуют отдельные формирования PbS с размерами до 10–20 нм, однако их плотность незначительна по сравнению с доминирующими КТ размером 4.3 нм.

От количества монослоев исходной ЛБ-матрицы размер квантовой точки после ее удаления практически не зависит. Увеличение количества монослоев исходной ЛБ-матрицы приводит только к кратному увеличению плотности КТ после ее удаления. Так, плотность квантовых точек, полученных после удаления ЛБ-матрицы толщиной 4 МС, составляет около $3 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$, а толщиной 8 МС – приблизительно $6.5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$. Поскольку исходная плотность КТ в ЛБ-матрице составляет $0.75 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ на один монослой матрицы, то укрупнение квантовых точек при удалении матрицы сопровождается уменьшением их плотности. Соответственно, укрупнение КТ при удалении ЛБ-матрицы вызвано слиянием исходных квантовых точек.

Чтобы определить причину сдвига фотолюминесценции в низкоэнергетичную сторону, мы провели расчет спектров ФЛ квантовых точек для различных типов их оболочек: ЛБ-матрицы, алканов и окисла. В простейшем случае в отсутствие параллельных конкурирующих каналов рекомбинации спектр ФЛ КТ можно получить из распределения квантовых точек по размерам $N(R)$ (см. рис. 3) при учете зависимости ширины запрещенной зоны этих точек от их размера $E(R)$ (см. рис. 4). Для расчета указанной зависимости

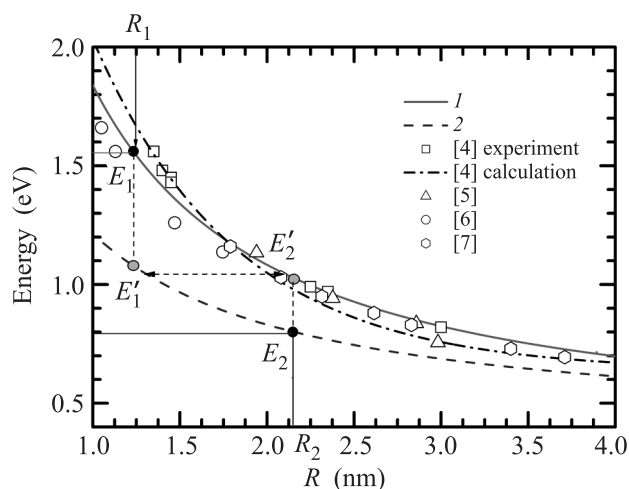


Рис. 4. Зависимость ширины запрещенной зоны квантовой точки от ее радиуса в рамках модели сферической потенциальной ямы с барьерами из ЛБ-матрицы/алканов (1) и окисла (2), а также литературные данные [4–7]. R_1 и R_2 соответствуют радиусу КТ в ЛБ-матрице и после ее удаления по данным ПЭМ. Точки E_1 и E_2 соответствуют энергии КТ в ЛБ-матрице и после ее удаления по данным ФЛ. Точки E'_1 и E'_2 демонстрируют смещение энергии при изменении барьера с ЛБ матрицы/алканы на окисел и, наоборот, для КТ соответствующего размера

сти использовалась модель сферической потенциальной ямы с конечной высотой барьеров (V) [15]:

$$E(R) = E_{\text{bulk}} + E_e(R, V) + E_h(R, V) - \frac{1.8 \cdot e^2}{\varepsilon(R) \cdot R},$$

где E_{bulk} – ширина запрещенной зоны объемного PbS; $E_e(R, V)$ и $E_h(R, V)$ – энергия размерного квантования электрона и дырки, а последнее слагаемое – энергия кулоновского взаимодействия между электроном и дыркой [16]. Размерная зависимость диэлектрической проницаемости учитывалась как [15]:

$$\frac{1}{\varepsilon(r)} = \frac{1}{\varepsilon_\infty} - \left(\frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon_0} \right) \times \left(1 - \frac{\exp(-r/\rho_e) + \exp(-r/\rho_h)}{2} \right),$$

где $\rho_{e,h} = \hbar / \sqrt{2m_{e,h}^* \cdot \omega_{\text{LO}}}$.

В расчете использовались следующие параметры: статическая диэлектрическая проницаемость PbS (ε_∞) – 169, высокочастотная проницаемость PbS (ε_0) – 17.2, энергия ЛО фонона PbS (ω_{LO}) – 26.03 мэВ, эффективная масса электрона и дырки $0.08m_0$ и $0.075m_0$ [12] соответственно. При расчете КТ в ЛБ-матрице или оболочке из алканов значение барьеров V принимали равным $(E_{\text{matrix}} - E_{\text{bulk}})/2 = (4.6 - 0.43)/2 = 2.1$ эВ. При расчете КТ после окисления высоту потенциальных барьеров для носителей заряда (V) варьировали, поскольку оболочка, скорее всего, представляет собой некую смесь из алканов и оксида свинца с неизвестной стехиометрией и составом (PbO, PbSO₄ и др.).

Как следует из рис. 4, полученная зависимость ширины запрещенной зоны КТ в ЛБ-матрице от размера квантовой точки достаточно хорошо согласуется с литературными данными [4–7], в том числе с расчетами кр-методом [4] и в приближении сильной связи [7]. Положение максимума расчетного спектра фотолуминесценции квантовой точки в матрице также совпадает с максимумом измеренного спектра (см. рис. 1а). Однако ширина полосы в измеренных спектрах меньше таковой в расчетных спектрах из-за отсутствия ФЛ в высокоэнергетической области части, соответствующей рекомбинации в малых КТ. Такое расхождение может быть объяснено тем, что в расчете не учитывается перенос энергии электронного возбуждения либо внутри массива КТ, либо между КТ и дефектами в матрице [17].

Перейдем теперь к сравнению расчетных и измеренных спектров фотолуминесценции квантовых точек после удаления матрицы и последующего окисления. Как следует из рис. 1б, экспериментальный

спектр ФЛ КТ оказывается более чем на 200 мэВ смещен в низкоэнергетическую сторону относительно расчетного спектра при использовании в расчете барьеров для носителей заряда из алканов. Как можно оценить из рис. 4, при сохранении алканового покрытия для перехода с энергией 0.8 эВ размер КТ должен составлять около 6 нм, однако это значение в 1.5 раза превышает средний размер КТ по данным ПЭМ. В литературе люминесценцию с энергией меньше ширины запрещенной зоны КТ обычно связывают или с рекомбинацией носителей заряда через уровни дефектов или “темных” экситонов. Однако наблюдаемое смещение спектра ФЛ многократно превышает энергию залегания дефектов в запрещенной зоне КТ или разрыв между уровнями “светлых” и “темных” экситонов для квантовых точек такого размера [2, 3]. С другой стороны, уменьшение высоты барьера КТ также может приводить к сдвигу спектра в нужную сторону (см. рис. 1б). Так, наилучшее совпадение спектров ФЛ наблюдается при высоте барьеров для электронов и дырок, равной 0.8–1.0 эВ, что соответствует ширине запрещенной зоны оболочки 1.8–2.4 эВ. Такое значение достаточно близко к ширине запрещенной зоны PbO, составляющей в зависимости от его фазы (тетрагональной или орторомбической) от 2.0 до 2.8 эВ [18].

Таким образом, мы заключаем, что сдвиг спектра фотолуминесценции в низкоэнергетическую сторону подтверждает наше предположение о формировании на поверхности КТ барьера, состоящего из окислов. При этом, как можно убедиться из рис. 4, по своему влиянию на положение энергетического спектра ФЛ изменение высоты барьера для КТ практически сопоставимо кратному изменению размеров. Следует отметить, что разное влияние окисла, оказываемое на ФЛ КТ, синтезированных в ЛБ-матрице, и ФЛ коллоидных КТ, может быть объяснено зависимостью типа формирующего окисла от начальной оболочки квантовой точки. Так в коллоидных квантовых точках идет непрерывное их проокисление вглубь, приводящее к постепенному сдвигу полосы ФЛ в высокоэнергетическую сторону [9–11], тогда как в нашем случае положение полосы со временем не меняется, что свидетельствует о формировании устойчивого окисла на поверхности КТ с оболочкой из алканов.

Таким образом, в данной работе изучены люминесцентные и структурные свойства PbS квантовых точек, синтезированных в матрице Ленгмюр–Блоджетт. Установлено, что отжиг образцов с КТ в атмосфере из нейтральных газов приводит к (i) почти двукратному увеличению размеров квантовой

точки с 2.5 нм (в ЛБ-матрице) до 4.3 нм (при оболочке из алканов) и (ii) исчезновению фотолюминесценции КТ. Показано, что укрупненные КТ начинают люминесцировать только после формирования поверхностного окисла, пассивирующего поверхностные дефекты. Определен размер барьеров для носителей заряда в КТ, покрытых окислом, составивший около 0.8–1 эВ. Установлено, что низкоэнергетическое смещение спектра фотолюминесценции обусловлено уменьшением высоты барьеров и увеличением размеров квантовой точки.

1. H. Zhao, Z. Fan, H. Liang, G. S. Selopal, B. A. Gonfa, L. Jin, A. Soudi, D. Cui, F. Enrichi, M. M. Natile, I. Concina, D. Ma, A. O. Govorov, F. Rosei, and A. Vomiero, *Nanoscale* **6**, 7004 (2014).
2. E. V. Ushakova, A. P. Litvin, P. S. Parfenov, A. V. Fedorov, M. Artemyev, A. V. Prudnikau, I. D. Rukhlenko, and A. V. Baranov, *ACS Nano* **6**, 8913 (2012).
3. N. Han, Ch. Liu, Zh. Zhao, J. Zhang, J. Xie, J. Han, X. Zhao, and Y. Jiang, *Intern. J. Appl. Glass Sci.* **6**, 339 (2015).
4. E. M. Miller, D. M. Kroupa, J. Zhang, P. Schulz, A. R. Marshall, A. Kahn, S. Lany, J. M. Luther, M. C. Beard, C. L. Perkins, and J. van de Lagemaat, *ACS Nano* **10**, 3302 (2016).
5. I. Moreels, K. Lambert, D. Smeets, D. De Muynck, T. Nollet, J. C. Martins, F. Vanhaecke, A. Vantomme, C. Delerue, G. Allan, and Z. Hens, *ACS Nano* **3**, 3023 (2009).
6. R. S. Kane, R. E. Cohen, and R. Silbey, *J. Phys. Chem.* **100**, 7928 (1996).
7. P. Geiregat, C. Delerue, Y. Y. Justo, M. Aerts, F. Spoor, D. Van Thourhout, L. D. A. Siebbeles, G. Allan, A. J. Houtepen, and Z. Hens, *ACS Nano* **9**, 778 (2015).
8. Z. Remes, T. Novak, J. Stuchlik, T.-H. Stuchlikova, V. Drinek, R. Fajgar, and K. Zhuravlev, *Acta Polytechnica* **54**, 426 (2014).
9. Y. Justo, I. Moreels, K. Lambert, and Z. Hens, *Nanotechnology* **21**, 295606 (2010).
10. J. J. Peterson and T. D. Krauss, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 3851 (2006).
11. R. Ihly, J. Tolentino, Y. Liu, M. Gibbs, and M. Law, *ACS Nano* **5**, 8175 (2011).
12. O. Madelung, *Semiconductors: Data Handbook*, Springer, 3rd ed. (2004).
13. Е. А. Бараев, К. С. Журавлев, Л. Л. Свешникова, Д. В. Щеглов, *ФТП* **42**, 718 (2008).
14. K. A. Svit and K. S. Zhuravlev, *J. Phys. Chem. C* **119**, 19496 (2015).
15. G. Pellegrini, G. Mattei, and P. Mazzoldi, *J. Appl. Phys.* **97**, 073706 (2005).
16. L. E. Brus, *J. Chem. Phys.* **80**, 4408 (1984).
17. А. А. Зарубанов, В. Ф. Плюсин, К. С. Журавлев, *ФТП* **51**, 605 (2017).
18. J. C. Schottmiller, *J. Appl. Phys.* **37**, 3505 (1966).