

ТЕМПЕРАТУРНА ЗАЛЕЖНІСТЬ ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІІ КВАНТОВИХ ТОЧОК CdTe У ПОЛІМЕРНІЙ МАТРИЦІ

Д.В. КОРБУТЯК,¹ С.М. КАЛИТЧУК,¹ Ю.Б. ХАЛАВКА,² Л.П. ЩЕРБАК²

¹Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України
(Просп. Науки, 41, Київ 03028; e-mail: div47@isp.kiev.ua)

²Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича
(Вул. Коцюбинського, 2, Чернівці 58012)

УДК 621.315.592, 535.37, 53.096
©2010

Досліджено температурні залежності спектрів фотолюмінесценції (ФЛ) квантових точок (КТ) CdTe у полімерній матриці, виготовлених шляхом перенесення їх з водного колоїдного розчину. Встановлено бімодальний розподіл за розмірами КТ CdTe у полімерній матриці в результаті їх тривалої витримки. Визначено енергії активації температурного гасіння смуг фотолюмінесценції КТ CdTe, інкорпорованих у полімерну матрицю, що відповідають смугам ФЛ квантових точок різних розмірів. Встановлено екситонний механізм фотолюмінесценції досліджуваних зразків, який підтверджується температурною залежністю положення максимуму ФЛ та залежністю інтегральної інтенсивності ФЛ від інтенсивності оптичного збудження.

Практичне втілення високих світловипромінюючих характеристик КТ A_2B_6 у виробництво оптоелектронних приладів нового покоління вимагає детального і глибокого вивчення їх люмінесцентних властивостей, які у значній мірі залежать від технології виготовлення КТ. Дослідження спектрів фотолюмінесценції в широкій області температур та інтенсивностей збудження КТ A_2B_6 (як і інших напівпровідникових матеріалів), виготовлених у різних технологічних умовах, дозволяє, по-перше, оптимізувати режими синтезу стабільних КТ, а по-друге, отримати важливу інформацію про фундаментальні характеристики КТ: енергетичні параметри носіїв заряду, їх залежність від стану поверхні КТ і властивостей матриці, в якій вони зосереджені; механізми випромінювальної рекомбінації; параметри екситонів; особливості електрон- і екситон-фононної взаємодії тощо. У даній роботі проведено дослідження та проаналізовано температурні залежності фотолюмінесценції КТ CdTe, інкорпорованих у полімерну матрицю.

1. Вступ

В останні роки велику увагу приділяють розробці нових технологій виготовлення високоякісних і стабільних квантових точок на основі напівпровідникових матеріалів у твердотільних матрицях різного типу та дослідженню їх люмінесцентних характеристик [1–6]. Зацікавленість до таких досліджень пов'язана з перспективою практичного застосування КТ, зокрема створення на їх основі високоефективних світловипромінюючих пристроїв, в яких довжину хвилі випромінювання можна регулювати лише зміною розмірів КТ, без зміни їх хімічного складу. Інкорпоруєчи у твердотільну матрицю КТ різних розмірів, можна отримати джерела білого світла – світлодіоди, низькопорогові лазери, що характеризуються низьким енергоспоживанням та високою міцністю [7–10]. Для КТ A_2B_6 найбільш поширеним методом виготовлення є синтез КТ у водних колоїдних розчинах з подальшим їх перенесенням у твердотільні полімерні матриці. Ефективність випромінювання таких КТ при кімнатній температурі сягає ~80 %, що значно більше, ніж для світлодіодів, виготовлених на основі *p-n*-переходів.

2. Виготовлення зразків та методика експериментальних досліджень

Квантові точки CdTe, стабілізовані тіогліколевою кислотою було синтезовано у водному розчині при кімнатній температурі, використовуючи стандартний метод [11, 12]. Для синтезу КТ CdTe використовували реактиви: $CdCl_2$ “х.ч.”, тіогліколева кислота 98+ % (“Aldrich”), 0,1 М NaOH “ч.”, 0,1 М розчин HCl “ч.”, телур марки ТВ-4, деіонізована вода з питомим опором 18 МОм.

Виготовлення полімерних плівок з КТ CdTe здійснювали за технологією послідовної пошарової адсорбції протилежно заряджених компонент на поверхні субстрату [13, 14]. У ролі полікатіонної складової композитних плівок використано поліелектроліт полідіалілдиметиламоній хлорид (ПДДА) (“Aldri-

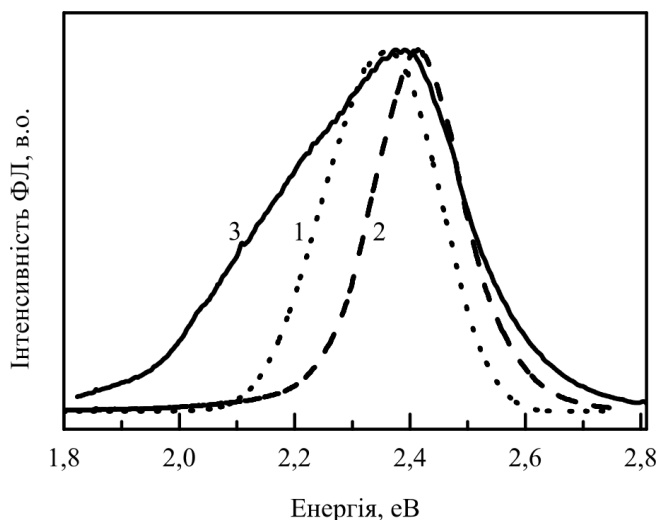


Рис. 1. Нормовані спектри ФЛ КТ CdTe, синтезованих у колоїдному розчині (1), після перенесення КТ CdTe з колоїдного розчину в полімерну матрицю ПДДА (2), після витримки зразка ПДДА з КТ CdTe при кімнатній температурі протягом $\sim 2,5$ років (3). Спектри виміряні при $T = 300$ К

ch”). Плівки осаджено на скляні підкладки, які попередньо промивали та витримували в суміші “пір’янь” (конц. H_2SO_4 “х.ч.” та 30 % H_2O_2 марки “ч.д.а.”, взяті у об’ємному співвідношенні 3:1), внаслідок чого відбувалося гідроксилування поверхні зі створенням значного негативного поверхневого заряду, що сприяє адсорбції полікатиона з водного розчину.

Нанесення плівок відбувалося в автоматичному режимі, використовуючи циклічне повторення операцій для нанесення 30 шарів: адсорбційне нанесення мономолекулярного шару полікатиона ПДДА на підготовлену поверхню пластини шляхом занурення підкладок у розчин полікатиона; промивка пластинки від надлишку молекул полімеру в деіонізованій воді; адсорбційне нанесення моношару КТ CdTe на попередньо осаджений моношар полімеру шляхом занурення підкладок у розчин КТ CdTe.

Спектри ФЛ виміряно у температурному діапазоні 5–300 К в оптичному гелієвому кріостаті системи УТРЕКС з електронним блоком регулювання і стабілізації температури К.41 з точністю стабілізації температури $\sim 0,1$ К. Збудження ФЛ здійснювалося He–Cd лазером з довжиною хвилі 325,0 нм і потужністю 10 мВт. Реєстрацію сигналу ФЛ проводили за допомогою установки на основі спектрометра МДР-23, оснащеного фотопомножувачем ФЭУ-100 з комп’ютерним керуванням розгорткою спектра.

3. Експериментальні результати та їх обговорення

На рис. 1 наведено спектри ФЛ при $T = 300$ К КТ CdTe в колоїдному розчині (крива 1), після перенесення КТ CdTe з колоїдного розчину в ПДДА (крива 2) та після витримки цього зразка при кімнатній температурі протягом $\sim 2,5$ років (крива 3). Видно, що смуга ФЛ КТ CdTe в колоїдному розчині з $E_{max} = 2,37$ еВ після перенесення КТ CdTe в ПДДА змістилась у високоенергетичну область з $E_{max} = 2,41$ еВ, а її півширина дещо зменшилась (з 230 меВ до 180 меВ). Вказане зміщення свідчить про те, що при використаному способі перенесення КТ з колоїдного розчину в полімер ПДДА інкорпорується переважно КТ менших розмірів, тобто процес впровадження є розмірно-селективним (середній розмір КТ CdTe оцінено на основі літературних даних із розрахунків методом наближення ефективних мас для КТ CdTe [15] за положенням максимуму першої смуги поглинання [16], у колоїдному розчині становить 3,8 нм, у ПДДА – 3,7 нм).

Важливо зазначити, що тривала витримка зразків ПДДА з інкорпорованими КТ CdTe приводила, поперше, до зменшення інтегральної інтенсивності ФЛ приблизно вдвічі, а по-друге, до збільшення розмірів КТ, що проявляється у зменненні смуги ФЛ у низькоенергетичну область із значною “затяжкою” низькоенергетичного крила. Спостережувані зміни можуть бути спричинені дегідратацією полімеру, абсорбцією атмосферних газів, що приводить до компенсації позитивно заряджених молекул полімеру ПДДА, відповідного зменшення міжмолекулярної відстані у плівці та між КТ, і можливої їх коагуляції. Цей процес дуже повільний (у нашому випадку два з половиною роки), але збільшення розмірів КТ чітко проявляється у спектрах ФЛ. Другим поясненням описаного явища може бути твердотільна дифузія КТ CdTe у полімері, що приводить до їх агрегації.

Проаналізуємо далі форму смуги ФЛ квантових точок CdTe, інкорпорованих у полімерну матрицю і витриманих протягом 2,5 років (рис. 2). Чітко виражений перегин низькоенергетичного крила смуги ФЛ вказує на те, що цю смугу (в першому наближенні, якщо прийняти гаусів розподіл розмірів КТ) можна розкласти на дві: 1 – з $E_{max} = 2,17$ еВ і 2 – з $E_{max} = 2,41$ еВ (рис. 2), тобто тривала витримка КТ в полімері ПДДА у нашому випадку приводить до бімодального розподілу КТ CdTe за розмірами.

Дещо несподіваною на перший погляд виявилась форма смуги ФЛ квантових точок CdTe у ПДДА

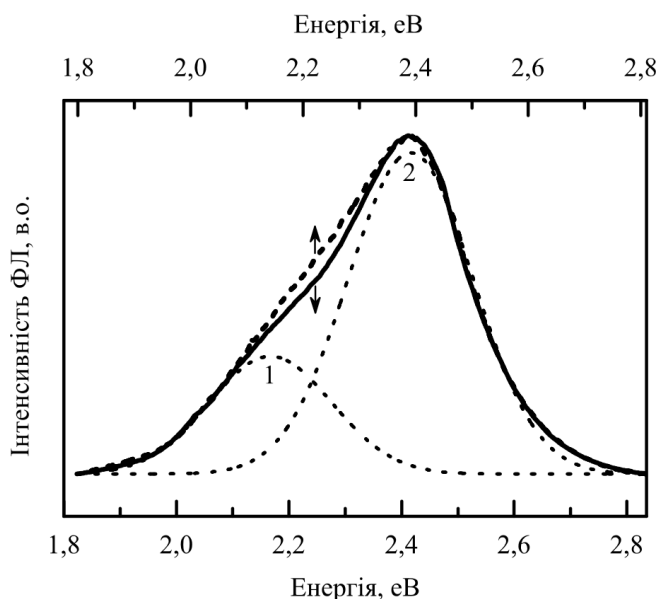


Рис. 2. Спектр ФЛ КТ CdTe у ПДДА при $T = 7$ К (суцільна крива); 1, 2 – смуги ФЛ, визначені шляхом розкладу основного спектра у припущенні гаусового розподілу КТ за розмірами. Штрихова лінія – спектр ФЛ КТ CdTe у ПДДА при $T = 280$ К, нормований за інтенсивністю до відповідного спектра ФЛ при $T = 7$ К

при підвищенні температури вимірювання від 7 до 280 К (рис. 2, штрихова лінія). Для більшої наглядності смугу ФЛ при $T = 280$ К пронормували за максимумом інтенсивності до смуги ФЛ при $T = 7$ К. Як видно, низькоенергетичне крило стало більш плавним і перегин, виявлений при $T = 7$ К, практично не проявляється.

Детальні дослідження залежності форми спектра фотолюмінесценції КТ CdTe від температури в області 5–300 К показали, що перегин низькоенергетичного крила ФЛ поступово “згладжується” при $T > 100$ К (рис. 3). Описана поведінка форми смуги ФЛ КТ CdTe стала зрозумілою після дослідження температурної залежності інтегральної інтенсивності смуг 1 ($E_{\max} = 2,17$ eV) і 2 ($E_{\max} = 2,41$ eV).

На рис. 4 наведено відповідні експериментальні залежності інтегральної інтенсивності смуг 1 і 2 від $10^3/T$ та зіставлено з теоретично розрахованими залежностями за формулою

$$I = \frac{I_0}{1 + C \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right)},$$

де підгоночним параметром є E_a – енергія активації температурного гасіння інтегральної інтенсивності ФЛ.

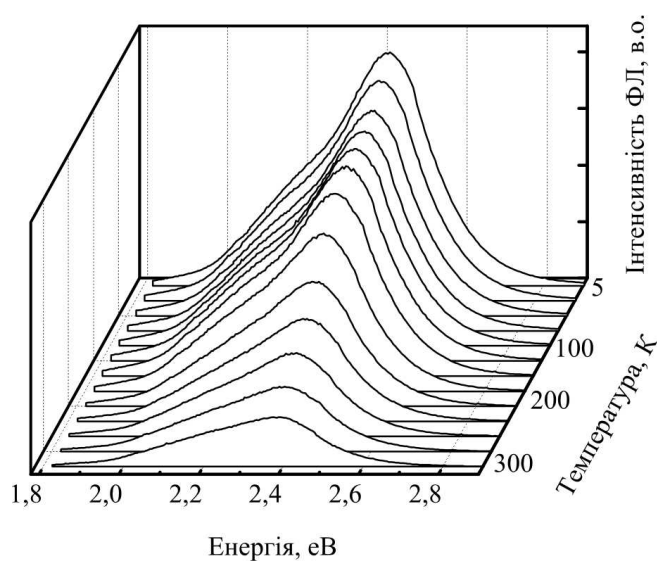


Рис. 3. Залежність форми спектра ФЛ квантових точок CdTe у ПДДА від температури в області $T = (5-300)$ К

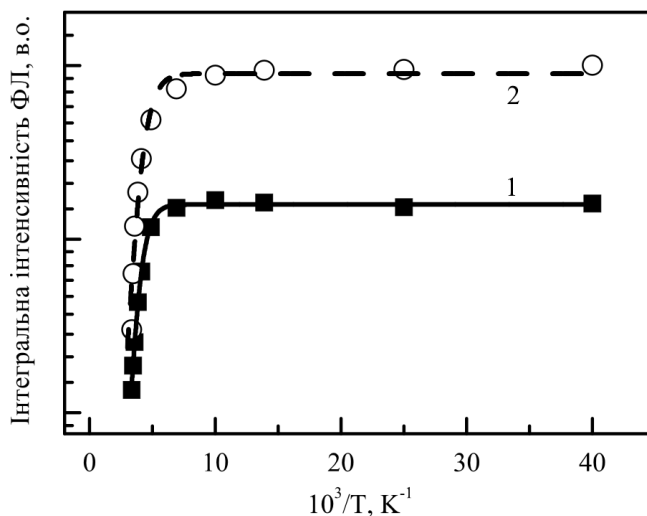


Рис. 4. Температурна залежність інтегральної інтенсивності смуг ФЛ: $E_{\max} = 2,17$ eV (1) і $E_{\max} = 2,41$ eV (2). Точки – експеримент, суцільні лінії – теоретичні розрахунки

Розраховані значення E_a становлять: для першої смуги ($E_{\max} = 2,17$ eV) $E_a = 150$ меВ, для другої ($E_{\max} = 2,41$ eV) – $E_a = 128$ меВ. Таким чином, для другої смуги (більш високоенергетичної) енергія активації менша, ніж для першої. Це і приводить до того, що при підвищенні температури вимірювання від 7 до 280 К друга смуга гаситься значно більше, ніж перша. При цьому змінюється співвідноше-

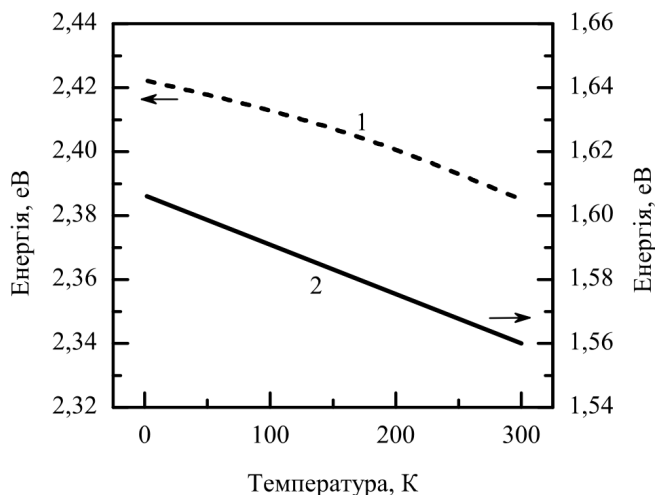


Рис. 5. Залежність енергетичного положення максимуму ФЛ КТ CdTe, інкорпорованих у полімерну матрицю ПДДА (1) та ширини забороненої зони об'ємного CdTe (2) від температури

ння інтенсивностей I_1/I_2 з підвищенням температури на користь I_1 , що в свою чергу “згладжує” перегин низькоенергетичного крила смуги ФЛ КТ CdTe у ПДДА. Що стосується меншої енергії активації температурного гасіння другої смуги ФЛ (більш високоенергетичної, що відповідає меншим середнім розмірам КТ) порівняно з відповідною енергією активації для першої смуги, то, очевидно, такий характер температурного гасіння ФЛ зумовлений особливостями поведінки носіїв заряду в квантово-розмірних структурах. Відомо, що основним механізмом температурного гасіння ФЛ у квантово-розмірних структурах є термоемісія носіїв заряду в бар'єр або на дефектні стани поверхні квантової структури. Раніше нами було показано, що ступінь дефектності КТ CdTe зростає при зменшенні їх розмірів. Тому для другої смуги, що відповідає меншим розмірам КТ, інтегральна інтенсивність ФЛ падає швидше, ймовірно, через більшу дефектність поверхні КТ і зумовлена відповідним захопленням носіїв заряду поверхневими пастками [17].

Для виявлення механізму випромінювальної рекомбінації в КТ CdTe, інкорпорованих у полімерну матрицю ПДДА, нами проаналізовано температурну залежність енергетичного положення максимуму ФЛ (рис. 5). На цьому ж рисунку наведено температурну залежність ширини забороненої зони об'ємного CdTe. Згідно з рис. 5 зсув максимуму ФЛ (E_{\max}) у низькоенергетичну область при збільшенні температури від 5 до 300 К становить приблизно 40 меВ, а сама залежність $E_{\max}(T)$ повністю від-

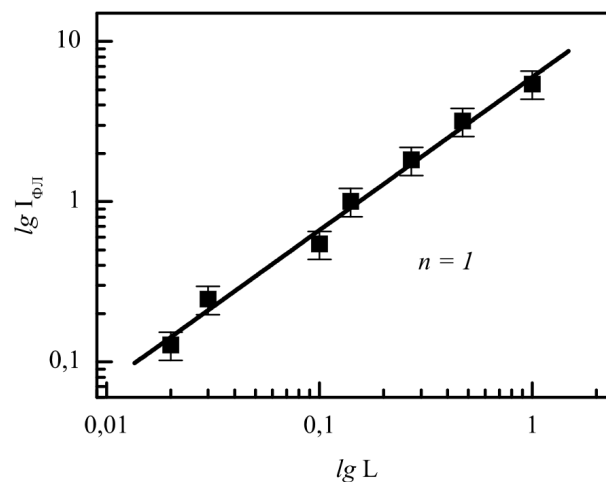


Рис. 6. Залежність інтенсивності ФЛ КТ CdTe у ПДДА від інтенсивності оптичної накачки в подвійному логарифмічному масштабі

творює температурну зміну ширини забороненої зони. Такий характер залежності $E_{\max}(T)$ свідчить про екситонний механізм ФЛ у досліджуваних КТ CdTe. Зазначимо, що в роботі [18] аналогічна кореляція $E_g(T)$ і $E_{\max}(T)$ для нанокристалів CdSe/ZnS дозволила авторам інтерпретувати спостережувану лінію ФЛ екситонним механізмом випромінювальної рекомбінації.

У нашому випадку додатковим підтвердженням екситонного механізму ФЛ КТ CdTe у ПДДА є лінійна залежність логарифма інтенсивності ФЛ від логарифма інтенсивності оптичного збудження (рис. 6). Така залежність є характерною для ФЛ зв'язаних екситонів, в тому числі для екситонів, локалізованих у квантово-розмірних структурах.

4. Висновки

Розроблено способи синтезу квантових точок CdTe у водному колоїдному розчині та їх перенесення у полімерну матрицю ПДДА. Встановлено бімодальний розподіл за розмірами КТ CdTe у ПДДА в результаті їх тривалої витримки (~2,5 роки) при кімнатній температурі, що проявляється у спектрах ФЛ у вигляді двох смуг (2,17 еВ і 2,41 еВ). Визначено енергії активації температурного гасіння двох смуг ФЛ КТ CdTe, інкорпорованих у полімерну матрицю ПДДА (1 – $E_a = 150$ меВ і 2 – $E_a = 128$ меВ). Встановлено екситонний механізм фотолюмінесценції КТ CdTe, інкорпорованих у полімерну матрицю ПДДА.

1. Н.В. Бондарь, М.С. Бродин, *Физика низких температур* **34**, № 1, 68 (2008).
2. І.П. Лісовський, М.В. Войтович, А.В. Жаріков, В.Г. Литовченко та ін., *УФЖ* **54**, № 4, 383 (2009).
3. Д.В. Корбутяк, Ю.В. Крюченко, І.М. Купчак, Е.Б. Каганович та ін., *Фізика і хімія твердого тіла* **10**, № 3, 547 (2009).
4. А.Н. Грузинцев, Г. А. Омельченко, В.М. Маслов и др., *ФТП* **43**, вып. 2, 209 (2009).
5. Ю.Б. Халавка, О.В. Копач, В.М. Струтинський, Л.П. Щербак, *Наук. вісник ЧНУ* **422** (2008).
6. A. Gopal, K. Hoshino, S. Kim and X. Zhang, *Nanotechnology* **20**, 235201 (2009).
7. I. Klimov, A.A. Mikhailovsky, S. Xu, A. Malko, J.A. Hollingsworth, C.A. Leatherdale, H.-J. Eisler, and M.G. Bawendi, *Science* **290**, 314 (2000).
8. V. Colvin, M. Schlamp, and A.P. Alivisatos, *Nature* **370**, 354 (1994).
9. M.Y. Gao, C. Lesser, S. Kirstein, H. Mohwald, A.L. Rogach, and H. Weller, *J. Appl. Phys.* **87**, 2297 (2000).
10. B.O. Dabbousi, M.G. Bawendi, O. Onitsuka, and M.F. Rubner, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 1316 (1995).
11. N. Gaponik, D.V. Talapin, A.L. Rogach, K. Hoppe *et al.*, *J. Phys. Chem. B* **106**, 7177 (2002).
12. A.L. Rogach, L. Katsikas, A. Kornowski, D. Su, A. Eychmuller, and H. Weller, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **100**, 1772 (1996).
13. Y.M. Lvov and G. Decher, *Mohwald, Langmuir* **9**, 481 (1993).
14. G. Decher, *Science* **227**, 5330 (1997).
15. J. Pérez-Conde, *Physical Review B* **64**, 113303 (2001).
16. D.V. Korbutyak, S.M. Kalytchuk, and I.I. Geru, *J. Nanoelectron. Optoelectron.* **4**, 174 (2009).
17. В.П. Брикса, С.М. Калитчук, В.В. Стрельчук, С.Г. Крилюк, Д.В. Корбутяк та ін., *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології* **4**, 361 (2006).
18. N.E. Korsunskaya, M. Dybiec, L. Zhukov, S. Ostapenko and T. Zhukov, *Semicond. Sci. Technol.* **20**, 876 (2005).

Одержано 18.05.10

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdTe В ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ

Д.В. Корбутяк, С.М. Калитчук, Ю.Б. Халавка, Л.П. Щербак

Резюме

Исследованы температурные зависимости спектров фотолюминесценции квантовых точек CdTe в полимерной матрице, изготовленных путем переноса их из водного коллоидного раствора. Установлено бимодальное распределение по размерам КТ CdTe в полимерной матрице в результате их длительной выдержки. Определены энергии активации температурного гашения полос фотолюминесценции КТ CdTe, инкорпорированных в полимерную матрицу, соответствующих полосам ФЛ квантовых точек разных размеров. Установлен экситонный механизм фотолюминесценции исследуемых образцов, который подтверждается температурной зависимостью положения максимума ФЛ и зависимостью интегральной интенсивности ФЛ от интенсивности оптического возбуждения.

TEMPERATURE DEPENDENCE OF PHOTOLUMINESCENCE OF CdTe QUANTUM DOTS IN A POLYMER MATRIX

D.V. Korbutyak¹, S.M. Kalytchuk¹, Yu.B. Khalavka², L.P. Shcherbak²

¹V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, Nat. Acad. of Sci. of Ukraine (41, Nauky Ave., Kyiv 03028, Ukraine; e-mail: div47@isp.kiev.ua)
²Yu. Fed'kovych Chernivtsi National University (2, Kotsyubynskiy Str., Chernivtsi 58012, Ukraine)

Summary

Temperature dependences of photoluminescence (PL) spectra of CdTe quantum dots (QDs) in a polymer matrix have been studied. The CdTe QDs in a polymer matrix were prepared by transferring them from an aqueous colloid solution. A long storage of specimens was found to result in a bimodal distribution of CdTe QDs by their size in the polymer matrix. The activation energies of the temperature quenching of photoluminescence bands of CdTe QDs in the polymer matrix that correspond to PL bands produced by QDs with different sizes have been determined. The photoluminescence of investigated specimens was found to have the exciton mechanism, which is confirmed by the temperature dependence of the PL peak position and the dependence of the integral PL intensity on the optical excitation intensity.