

## МЕХАНИЗМЫ ДЕГРАДАЦИИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КОЛЛОИДНЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ CdS/ZnSe

М. С. Заболотский<sup>1,2</sup>, А. В. Кацаба<sup>1,2</sup>, С. А. Амброзевич<sup>1-3</sup>,  
А. Г. Витухновский<sup>1,2</sup>, Р. Б. Васильев<sup>4</sup>

*Приведены результаты исследования однофотонных процессов оптически стимулированной деградации интенсивности фотолюминесценции нанокристаллов CdS/ZnSe и установлены механизмы этой деградации. Продемонстрировано, что процесс фотодеградации нанокристаллов состоит из трех компонент. Первая компонента деградации обусловлена активацией процессов Оже-рекомбинации при захвате фотоиндуцированной дырки на ловушку, связанную с поверхностным состоянием, а длительная компонента деградации может быть связана с термически активированным процессом разрыва химической связи между пассивирующим лигандом – олеиновой кислотой, и поверхностью нанокристалла с последующей активацией безызлучательного канала рекомбинации.*

**Ключевые слова:** полупроводниковые коллоидные нанокристаллы, квантовые точки, CdS/ZnSe, фотодеградация, поверхностные состояния, Оже-рекомбинация.

Коллоидные полупроводниковые нанокристаллы имеют огромный потенциал использования в биосенсорах [1, 2], солнечных элементах [3], лазерах [4], фотодетекторах [5] и светодиодах [6]. Интерес к нанокристаллам вызван возможностью контроля их оптических и электронных свойств с помощью изменения размера частиц [7, 8], а также

<sup>1</sup> ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53; e-mail: s.ambrozevich@mail.ru.

<sup>2</sup> Московский физико-технический институт (государственный университет), 141700 Россия, г. Долгопрудный, Московской области, Институтский переулок, 9.

<sup>3</sup> Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, 105005 Россия, Москва, ул. 2-я Бауманская, д. 5.

<sup>4</sup> Факультет Наук о материалах Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, 119991 Россия, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, 1.

благодаря высокому квантовому выходу их фотолюминесценции. Для наночастиц, покрытых полупроводниковой оболочкой, квантовый выход близок к 10% [9]. Покрытие нанокристаллов оболочкой позволяет достичь большей фотостабильности и увеличить квантовый выход благодаря локализации электрон-дырочной пары на некотором расстоянии от поверхности наночастиц [10]. Тем не менее, нанесение оболочки не позволяет полностью избавиться от фотодегradации наночастиц в различных средах [11–14].

В настоящее время известен ряд работ, посвященных исследованию фотостабильности нанокристаллов в различных окружениях: в воздухе [15–20], в сухом воздухе [15, 16], в водном растворе [21], в азоте [15, 16, 18, 20], в сухом азоте [16] и в аргоне [16]. Было показано, что процесс фотодегradации в различных окружениях является сложным и зачастую многостадийным. Чтобы детально разобраться в природе данного процесса, следует уменьшить влияние внешней среды и проводить исследования в высоком вакууме. Это оказывается особенно важным в силу того, что в процессах люминесценции нанокристаллов халькогенидов кадмия важную роль играют поверхностные состояния [22–25], чувствительные к внешнему окружению [26].

Целью настоящей работы было исследование процессов дегradации ансамбля коллоидных нанокристаллов CdS/ZnSe, покрытых пассиватором на основе олеиновой кислоты, под действием лазерного возбуждения 405 нм. Для этого был проведен специальный эксперимент, в котором образец был помещен в вакуум, а фотовозбуждение периодически выключалось на различные фиксированные промежутки времени. Это позволило обнаружить обратимые и необратимые компоненты фотодегradации и определить их характерные времена.

*Техника эксперимента.* В качестве объекта исследования использовали покровное стекло с нанесенными наночастицами CdS/ZnSe, синтезированными аналогично [27]. Образец помещался в заливной азотный криостат, который откачивался с помощью турбомолекулярного насоса до давления около  $10^{-6}$  мбар. Оптическое возбуждение проводили с помощью лазера PicoQuant PDL 800-B, излучающего на длине волны 405 нм (3.06 эВ), спектры регистрировали при различных температурах с помощью спектрометра OceanOptics Maya Pro 2000. Возбуждающее излучение было пространственно отфильтровано и не попадало в приемный тракт спектрометра.

*Результаты эксперимента.* В спектре фотолюминесценции нанокристаллов CdS/ZnSe наблюдаются две полосы с максимумами в 2.16 и 1.67 эВ (рис. 1, слева). Ранее в работе [23] было обнаружено, что в спектре фотолюминесценции нанокристаллов CdS, пассивированных олеиновой кислотой, при 300 К присутствуют четыре полосы с

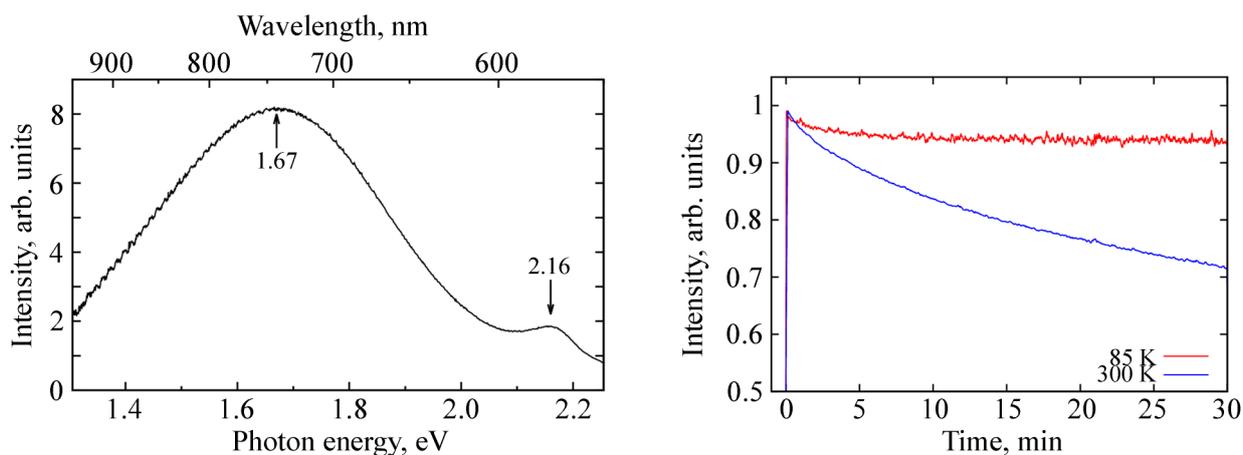


Рис. 1: Спектр люминесценции наночастиц  $CdS/ZnSe$  при температуре 85 K (слева); зависимость интенсивности свечения от времени при температурах 85 и 300 K (справа).

максимумами в области 2.66, 2.15, 1.76 и 1.37 эВ, где первая полоса соответствует межзонному переходу, третья – люминесценции собственных дефектов поверхности [28], а остальные обусловлены люминесценцией с участием состояний Cd на поверхности. Поскольку исследованные нанокристаллы  $CdS/ZnSe$  обладают гетероструктурой II типа, в которой электроны локализуются в ядре, а дырки – в оболочке, максимум полосы межзонного перехода для  $CdS/ZnSe$  (2.16 эВ) расположен ниже по энергии, чем максимум для CdS без оболочки (2.66 эВ). Отсюда следует, что полоса люминесценции нанокристаллов  $CdS/ZnSe$  с максимумом на 1.67 эВ соответствует тем же состояниям поверхности, что и полосы 1.76 эВ [23] и около 1.7 эВ [28] для CdS. Исследованные в настоящей работе нанокристаллы  $CdS/ZnSe$  покрыты олеиновой кислотой. Как следует из предыдущих публикаций [22–25], нанесение на поверхность нанокристаллов олеиновой кислоты не приводит к полной пассивации их поверхности. Имеющаяся в нашем случае полупроводниковая оболочка  $ZnSe$  служит потенциальным барьером и блокирует захват носителей заряда поверхностными состояниями. Тем не менее, на основе полученных спектров можно сделать вывод, что и в такой системе захват происходит носителя заряда состояниями поверхности, и это свидетельствует о том, что оболочка  $ZnSe$  покрывает ядро  $CdS$  не полностью.

При непрерывном лазерном возбуждении при 85 K и 300 K наблюдается постепенное уменьшение интенсивности фотолюминесценции нанокристаллов (рис. 1, справа). Полученные зависимости имели неэкспоненциальный характер и свидетельствовали о

наличии нескольких процессов деградации. Для установления характера наблюдаемых процессов был проведен специальный эксперимент, в котором постоянное возбуждение нанокристаллов прерывалось на определенное время с помощью оптического затвора (рис. 2). После повторного включения возбуждения интенсивность свечения увеличивалась относительно уровня, который наблюдался перед отключением оптического возбуждения; на большом масштабе времени средняя интенсивность фотолюминесценции монотонно уменьшалась. Это свидетельствует о наличии двух типов механизмов деградации – необратимого и частично обратимого. Для выделения частично обратимого процесса каждый из участков полученной зависимости был аппроксимирован суммой двух экспонент. Характерное время первой компоненты составило 9.9 с, а второй –  $8.1 \cdot 10^3$  с (2.25 ч).

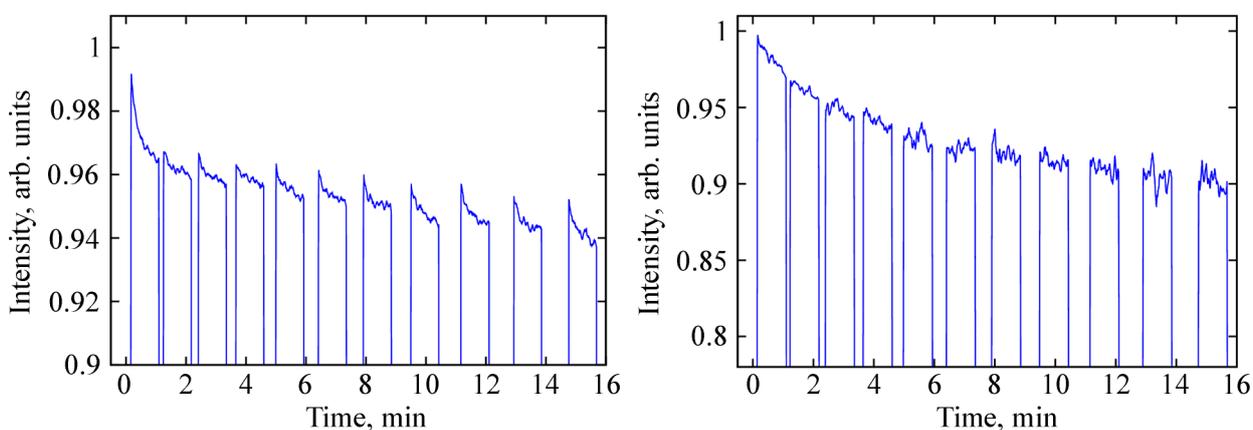


Рис. 2: Зависимость интенсивности фотолюминесценции нанокристаллов  $CdS/ZnSe$  от времени при температуре 300 К (слева) и 85 К (справа) и периодическом выключении возбуждения 405 нм.

*Обсуждение результатов.* Наблюдаемый в ходе эксперимента процесс частичного восстановления интенсивности фотолюминесценции после прекращения возбуждения нанокристаллов, уже отмечался другими исследователями [17–20]. Авторы, однако, связывали этот процесс со взаимодействием нанокристаллов с кислородом; этот механизм не может объяснить деградацию, наблюдавшуюся в нашей работе, т.к. эксперимент проводился в высоком вакууме.

Ранее в работе [25] в нанокристаллах  $CdSe$  уменьшение интенсивности фотолюминесценции при постоянном возбуждении было объяснено активацией механизма Оже-рекомбинации при захвате дырки в ловушку и появлением дополнительного канала

безызлучательной рекомбинации. При температурах вплоть до 220 К вероятность эмиссии дырки мала, но с ростом температуры дырка может выйти из ловушки, и дополнительный процесс безызлучательной релаксации прекратится.

С учетом приведенных рассуждений был проведен эксперимент с периодическим отключением оптического возбуждения при температуре 85 К (рис. 2, справа). В полученной зависимости хорошо выражен процесс необратимой деградации, а обратимая деградация практически не наблюдается. При 300 К в отсутствие оптического возбуждения скорость опустошения ловушек становится достаточно большой и интенсивность дополнительного безызлучательной рекомбинации частично уменьшается. Следовательно, при повторном включении оптического возбуждения интенсивность люминесценции увеличивается. Отсюда был сделан вывод, что процесс обратимой деградации имеет тот же механизм, что был описан в работе [25].

Характерное время захвата дырок в ловушки при 300 К было определено по скорости уменьшения интенсивности фотолюминесценции нанокристаллов при повторном включении источника возбуждения и составило 9.9 с. Характерное время эмиссии дырок из ловушек можно определить по величине увеличения интенсивности люминесценции после включения оптического возбуждения. Число дырок, захваченных в ловушки, при отсутствии возбуждения зависит от времени следующим образом:

$$N(t) = N_0 \exp(-t/\tau),$$

где  $N(t) = N_0$  – число дырок в начальный момент времени,  $t$  – время,  $\tau$  – характерное время опустошения ловушек. Таким образом, число дырок, вышедших из ловушек за время  $\Delta t$  отсутствия оптического возбуждения составляет

$$\Delta N(\Delta t) = N_0(1 - \exp(-\Delta t/\tau)).$$

Можно считать, что при первом включении оптического возбуждения количество дырок, захваченных в ловушки, равно нулю ( $N = 0$ ), что соответствует  $\Delta t \rightarrow \infty$ . Так как увеличение  $\Delta I$  интенсивности люминесценции пропорционально количеству наночастиц  $\Delta N$ , в которых дырка не захвачена в ловушку ( $\Delta I \sim \Delta N$ ), имеем

$$\frac{\Delta I(\infty) - \Delta I(\Delta t)}{\Delta I(\infty)} \sim \frac{\Delta N(\infty) - \Delta N(\Delta t)}{\Delta N(\infty)} = \exp(-\Delta t/\tau);$$

здесь  $\Delta I(\infty)$  – увеличение интенсивности нанокристаллов при первом включении оптического возбуждения.

Для того, чтобы найти характерное время эмиссии дырок из ловушек, экспериментальные данные необходимо аппроксимировать следующей зависимостью:

$$S(\Delta t) = \ln \left( \frac{\Delta I(\infty) - \Delta I(\Delta t)}{\Delta I(\infty)} \right) = -\Delta t/\tau.$$

В результате аппроксимации экспериментальных данных (рис. 3) с помощью последнего выражения было получено характерное время выхода дырок из ловушек  $\tau$ , которое составило  $135 \pm 10$  с.

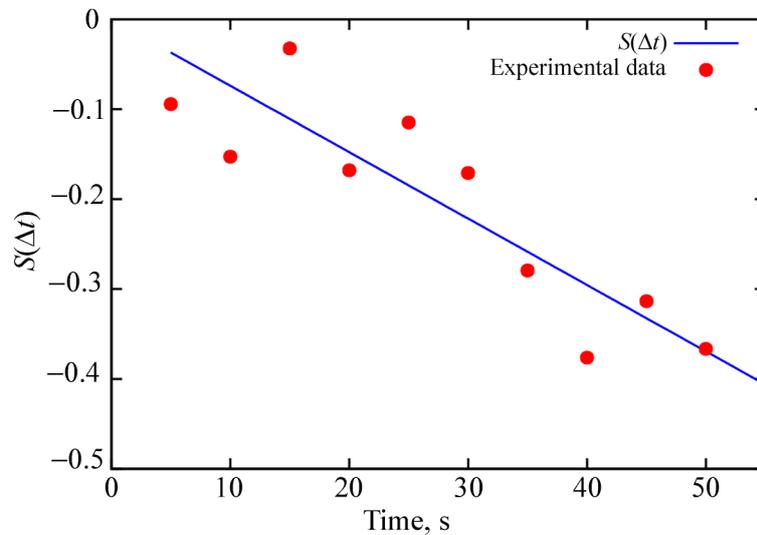


Рис. 3: Зависимость логарифма относительного изменения интенсивности  $S(\Delta t)$  люминесценции нанокристаллов  $CdS/ZnSe$  от времени прерывания возбуждения 405 нм.

Наблюдаемый процесс деградации с временем 260 с по всей видимости имеет ту же природу, что и процесс с временем 9.9 с, но с значительно меньшими скоростями захвата и эмиссии носителей заряда из ловушек, поскольку данный процесс повторно проявляется при включении оптического возбуждения после длительного его отсутствия (более 24 ч), и его скорости при 85 и при 300 К примерно равны. В рамках проведенного нами эксперимента данный процесс проявлялся как необратимый при этих температурах и свидетельствовал о том, что за максимальное время выключения возбуждения 50 с населенность ловушек практически не изменяется. Это означает, что скорость эмиссии носителей заряда из этих ловушек действительно мала. Однако эксперимент не дает возможности установить физический механизм, отвечающий за процесс деградации.

В результате эксперимента с периодическим выключением источника возбуждения показано, что процесс, соответствующий длительной компоненте деградации, является

необратимым. При этом характерное время данного процесса сильно зависит от температуры (2 ч при 300 К и более 70 ч при 85 К).

Необратимые процессы деградации нанокристаллов могут быть обусловлены как изменением в структуре полупроводников, так и внешним влиянием на поверхность нанокристаллов. При рассматриваемых температурах и энергиях возбуждающих квантов процесс длительной деградации скорее всего связан с химическими реакциями, происходящими на поверхности нанокристаллов и подчиняющихся закону Аррениуса.

Вопрос о стабильности люминесцентных характеристик нанокристаллов халькогенидов кадмия был исследован в целом ряде работ. В работе [17] эффект уменьшения интенсивности люминесценции нанокристаллов CdSe был объяснен фотоиндуцированным окислением в воздухе; в работе [21] авторы показали, что у нанокристаллов CdSe, находящихся в водном растворе, при возбуждении светом 254 нм происходит фотоокисление и отрыв пассивирующих лигандов. Оптически стимулированное окисление ядер нанокристаллов наблюдали в работе [14]; авторы связывали этот процесс с неполным покрытием ядра оболочкой.

Поскольку наш эксперимент проводился в высоком вакууме, деградация может быть объяснена лишь процессами, связанными с пассивирующим веществом – олеиновой кислотой. При захвате дырки на пассивирующий лиганд энергия его связи с нанокристаллом значительно уменьшается, и увеличивается вероятность термического отрыва лиганда от поверхности нанокристалла. После отрыва лигандов на поверхности нанокристалла образуются оборванные связи, приводящие к увеличению вероятности безызлучательной рекомбинации и уменьшению интенсивности люминесценции. В пользу данного подхода говорят выводы статьи [29], где было показано, что для покрывающих нанокристаллов CdSe лигандов процесс захвата фотоиндуцированных дырок весьма вероятен. Повышение температуры при этом ведет к увеличению вероятности отрыва лиганда. Это подтверждается тем, что характерное время длительной компоненты фотодеградации при 85 К составляет более 70 ч, а при 300 К – около 2 ч.

*Заключение.* В настоящей работе было показано, что для полупроводниковых нанокристаллов CdS/ZnSe существуют три характерных процесса фотодеградации, один из которых является частично обратимым. Необратимые процессы фотодеградации происходят с характерными временами 260 с и 2 ч при 300 К; характерное время длительной компоненты при 85 К превышает 70 ч. Данная температурная зависимость определяется механизмом захвата фотоиндуцированной дырки на лиганд с последующим его отрывом. Обратимая компонента фотодеградации обусловлена активацией

Оже-рекомбинации при захвате дырки в поверхностную ловушку. Характерное время захвата дырки в данную ловушку составляет около 10 с, а время эмиссии при 300 К – около 135 с.

Спектроскопические исследования были выполнены при поддержке Российского научного фонда, грант № 17-72-20088. Измерения деградации были проведены при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 18-02-00653 а. Авторы выражают благодарность А. С. Селюкову за полезное обсуждение результатов.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] J. M. Costa-Fernandez, R. Pereiro, A. Sanz-Medel, *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **25**(3), 207 (2006). DOI: 10.1016/j.trac.2005.07.008.
- [2] D. R. Larson, *Science* **300**(5624), 1434 (2003). DOI: 10.1126/science.1083780.
- [3] G. Niu, L. Wang, R. Gao, et al., *Journal of Materials Chemistry* **22**(33), 16914 (2012). DOI: 10.1039/c2jm32459h.
- [4] G. J. Supran, Y. Shirasaki, K. W. Song, et al., *MRS Bulletin* **38**(9), 703 (2013). DOI: 10.1557/mrs.2013.181.
- [5] P. Martyniuk, A. Rogalski, *Progress in Quantum Electronics* **32**(3-4), 89 (2008). DOI: 10.1016/j.pquantelec.2008.07.001.
- [6] S. Coe, W.-K. Woo, M. Bawendi, and V. Bulovic, *Nature* **420**(6917), 800 (2002). DOI: 10.1038/nature01217.
- [7] S. Hohng, T. Ha, *Journal of the American Chemical Society* **126**(5), 1324 (2004). DOI: 10.1021/ja039686w.
- [8] C. Carrillo-Carrion, S. Cardenas, B. M. Simonet, et al., *Chemical Communications* **35**, 5214 (2009). DOI: 10.1039/b904381k.
- [9] M. A. Hines, P. Guyot-Sionnest, *The Journal of Physical Chemistry* **100**(2), 468 (1996). DOI: 10.1021/jp9530562.
- [10] B. O. Dabbousi, J. Rodriguez-Viejo, F. V. Mikulec, et al., *The Journal of Physical Chemistry B* **101**(46), 9463 (1997). DOI: 10.1021/jp971091y.
- [11] N. E. Korsunskaya, M. Dybiec, L. Zhukov, et al., *Semiconductor Science and Technology* **20**(8), 876–881 (2005). DOI: 10.1088/0268-1242/20/8/044.
- [12] Y. Zhao, C. Riemersma, F. Pietra, et al., *ACS Nano* **6**(10), 9058 (2012). DOI: 10.1021/nn303217q.

- [13] C. E. Rowland, R. D. Schaller, *The Journal of Physical Chemistry C* **117**(33), 17337 (2013). DOI: 10.1021/jp405616u.
- [14] W. G. J. H. M. van Sark, P. L. T. M. Frederix, D. J. V. den Heuvel, et al., *The Journal of Physical Chemistry B* **105**(35), 8281 (2001). DOI: 10.1021/jp012018h.
- [15] A. A. Bol, A. Meijerink, *The Journal of Physical Chemistry B* **105**(42), 10203 (2001). DOI: 10.1021/jp010757s.
- [16] J. J. Peterson, T. D. Krauss, *Physical Chemistry Chemical Physics* **8**(33), 3851 (2006). DOI: 10.1039/b604743b.
- [17] S. R. Cordero, P. J. Carson, R. A. Estabrook, et al., *The Journal of Physical Chemistry B* **104**(51), 12137 (2000). DOI: 10.1021/jp001771s.
- [18] M. Jones, J. Nedeljkovic, R. J. Ellingson, et al., *The Journal of Physical Chemistry B* **107**(41), 11346 (2003). DOI: 10.1021/jp035598m.
- [19] D. R. Cooper, D. Suffern, L. Carlini, et al., *Physical Chemistry Chemical Physics* **11**(21), 4298 (2009). DOI: 10.1039/b820602c.
- [20] K. Sato, S. Kojima, S. Hattori, et al., *Nanotechnology* **18**(46), 465702 (2007). DOI: 10.1088/0957-4484/18/46/465702.
- [21] J. Aldana, Y. A. Wang, X. Peng, *Journal of the American Chemical Society* **123**(36), 8844 (2001). DOI: 10.1021/ja016424q.
- [22] A. V. Katsaba, V. V. Fedyanin, S. A. Ambrozevich, et al., *Semiconductors* **47**(10), 1328 (2013). DOI: 10.1134/S1063782613100138.
- [23] A. V. Katsaba, S. A. Ambrozevich, A. G. Vitukhnovsky, et al., *Journal of Applied Physics* **113**(18), 184306 (2013). DOI: 10.1063/1.4804255.
- [24] A. V. Katsaba, V. V. Fedyanin, S. A. Ambrozevich, et al., *Semiconductors* **49**(10), 1323 (2015). DOI: 10.1134/s1063782615100103.
- [25] A. V. Katsaba, S. A. Ambrozevich, V. V. Fedyanin, et al., *Journal of Luminescence* **214**, 116601 (2019). DOI: 10.1016/j.jlumin.2019.116601.
- [26] N. Kumar, F. Alam, V. Dutta, *RSC Advances* **6**(34), 28316 (2016). DOI: 10.1039/c6ra04766a.
- [27] R. B. Vasiliev, S. G. Dorofeev, D. N. Dirin, et al., *Mendeleev Communications* **14**(4), 169 (2004). DOI: 10.1070/mc2004v014n04abeh001970.
- [28] T. Orii, S. ichi Kaito, K. Matsuishi, et al., *Journal of Physics: Condensed Matter* **14**(41), 9743 (2002). DOI: 10.1088/0953-8984/14/41/329.

- [29] Y. Tan, S. Jin, R. J. Hamers, ACS Applied Materials & Interfaces **5**(24), 12975 (2013).  
DOI: 10.1021/am403744g.

Поступила в редакцию 21 апреля 2020 г.

После доработки 23 апреля 2020 г.

Принята к публикации 24 апреля 2020 г.