

УДК 541.65.681.7.069

ДИНАМИКА РЕЛАКСАЦИИ ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ В КВАНТОВЫХ ТОЧКАХ ZnCdS-ЯДРО/ZnS-ОБОЛОЧКА ДОПИРОВАННЫХ ИОНАМИ Mn²⁺ В ПРОПИЛЕНКАРБОНАТЕ

© 2020 г. А. Н. Костров^а, Ф. Е. Гостев^а, И. В. Шелаев^а, А. В. Айбуш^а, Ю. А. Кабачий^б,
С. Ю. Кочиев^б, О. Ю. Антонова^б, П. М. Валецкий^б, В. А. Надточенко^а. *

^аФедеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,
ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия

^бФГБУН институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,
ул. Вавилова, 28, Москва, 119334 Россия

*E-mail: nadtochenko@gmail.com

Поступила в редакцию 07.07.2020 г.

После доработки 07.07.2020 г.

Принята к публикации 08.07.2020 г.

Показано, что квантовых точек (КТ) Mn@Zn_{0.49}Cd_{0.51}S/ZnS в пропиленкарбонате люминесценция определяется одной полосой Mn²⁺(⁴T₁ → ⁶A₁) с квантовым выходом ~24%. Уровень Mn²⁺(⁴T₁) возбуждается через поглощение света в экситонных полосах поглощения Zn_{0.49}Cd_{0.51}S/ZnS. Фемтосекундная динамика дифференциальных спектров КТ Mn@Zn_{0.49}Cd_{0.51}S/ZnS показала быструю релаксацию экситона в субпикосекундном-пикосекундном временном диапазоне. В дифференциальных спектрах поглощения на времени задержки субпикосекундного диапазона в области перехода Mn²⁺(⁴T₁ → ⁶A₁) обнаружена полоса стимулированной люминесценции. Предложен качественный гипотетический механизм безизлучательного переноса энергии с уровня экситона на Mn²⁺(⁴T₁) с участием Оже перехода в состояниях ловушек. Это предположение решает вопрос об избытке энергии 0.98 эВ при переносе с экситона на 3d⁵ уровни марганца и вопрос о сохранении общего спина системы.

Ключевые слова: квантовые точки, фемтосекундная спектроскопия, перенос энергии

DOI: 10.31857/S0023119320060091

Полупроводниковые нанокристаллы, или квантовые точки (КТ), из халькогенидов Zn и Cd, легированные ионами переходных металлов, такими как Mn²⁺, привлекают значительное внимание для применений в области фотоники, оптоэлектроники, в качестве биомедицинских датчиков [1–3]. Сплавы КТ Zn_xCd_{1-x}S являются перспективными материалами для применения в светоизлучающих устройствах и в качестве активной среды лазеров коротковолновой части спектра видимого диапазона [4, 5]. Как было показано ранее на примере КТ из халькогенидов Zn и Cd, Mn²⁺ встроенный в кристаллическую решетку КТ может тушить люминесценцию экситона и выступать основным излучающим состоянием в КТ [6]. КТ из сплава Zn_xCd_{1-x}S более легко легируются ионами Mn²⁺ по сравнению с КТ из одного металла. Целью данной работы является исследование фотофизических свойств коллоида КТ Mn@ZnCdS/ZnS в апротонном полярном растворителе – пропиленкарбонате. В данной работе изучается динамика экситонных состояний в

КТ Mn@ZnCdS/ZnS, определяется квантовый выход люминесценции, исследуется вопрос о возможных механизмах переноса энергии между электронными состояниями ядра и 3d⁵ уровнями Mn²⁺ в КТ Mn@ZnCdS/ZnS.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. Использованы дигидрат ацетата цинка (Zn (OAc) 2 · 2H₂O, 98%), циклогексан (99 +%, для спектроскопии), 1-октадецен (ODE, 90%, техн.), гидроксид тетраметиламмония (ТМАН, 25 мас. % в метаноле), хлорид марганца (II) (MnCl₂, безводный, 99%), CdO (99.5%), олеиновая кислота (HOI, 90%, техн.), олеиламин (OlAm, содержание C18 80–90%) дигидрат ацетата кадмия (Cd (OAc) 2 · 2H₂O, 98%), стеариновая кислота (HSt, 95%) компании Merck без дополнительной очистки. Сера (сорта реагента, 100 меш) и магниевые стружки (Mg, 99%) были приобретены у Sigma-Aldrich и использовались без дальнейшей очистки. Стеарат

марганца ($MnSt_2$) был синтезирован из $MnCl_2$, ТМАН и HSt в безводном MeOH.

Синтез. КТ $Mn@ZnCdS/ZnS$ осуществляли в две стадии. Смесь предшественников Zn и Cd готовили по следующей типичной методике. Смесь Cd (OAc) $2 \cdot 2H_2O$ (102.9 мг, 0.358 ммоль), Zn (OAc) $2 \cdot 2H_2O$ (72.4 мг, 0.358 ммоль), 0.523 мл HO_1 (455 мг, 1.65 ммоль) и 1 мл ODE в 25-мл пробирку Шленка перемешивали при $130^\circ C$ в течение 30 мин в потоке аргона, вакуумировали в течение 20 мин, затем охлаждали и смешивали с 7.5 мл ODE. Затем синтезировали КТ $ZnCdS$ допированные Mn^{2+} в атмосфере аргона в трехгорлой круглодонной колбе объемом 100 мл, снабженной магнитной мешалкой, обратным холодильником и резиновой пробкой с термопарой и нагревательной оболочкой, соединенной с термостатом. Затем вводили раствор серы и первый прекурсор ZnO_1 , нагретый до $100^\circ C$. Реакционную смесь выдерживали при этой температуре в течение 10 мин и, наконец, охлаждали до температуры окружающей среды. Смесь разбавляли ацетоном в соотношении 1 : 2. Осадок отделяли, повторно диспергировали в гексане и осаждали, вводя ацетон в соотношении 1 : 3. Процедуру повторного диспергирования–осаждения–разделения повторяли три раза. Конечный осадок диспергировали в 10 мл циклогексана. Недиспергируемый остаток отделяли центрифугированием при 8000 об/мин (~ 20000 г) в течение 5 мин. КТ $Mn@ZnCdS/ZnS$ получали в виде дисперсии в циклогексане. Окончательно КТ $Mn@ZnCdS/ZnS$ растворяли в пропиленкарбонате.

Спектры поглощения и люминесценции. Спектр поглощения КТ $Mn@ZnCdS/ZnS$ был измерен на спектрометре “Shimadzu 3600”. Спектры люминесценции получены на флуориметре “Shimadzu RF-5301PC”.

Оценка квантового выхода КТ $Mn@ZnCdS/ZnS$. Квантовый выход определяли относительно люминесценции стандартных растворов кумарина 6, родамина 6Ж и карбостирила при возбуждении в одинаковых условиях с возбуждением КТ $Mn@ZnCdS/ZnS$.

Рентгеновская дифрактометрия. Рентгенограммы КТ $Mn@ZnCdS/ZnS$ получены для порошков на дифрактометре D8 Advance Vario (Bruker AXS), оборудованном монохроматором Ge (111) и позиционно-чувствительным детектором LynxEye, в геометрии пропускания $0-2\theta$ с использованием излучения $Cu-K\alpha_1$ и углового диапазона. $10-90^\circ$ с шагом 0.01° . Образцы были нанесены на пленку Картон (DuPont). Дифракционные картины были обработаны с использованием пакета программ TOPAS 5. Размеры КТ $Mn@ZnCdS/ZnS$ определялись по уширению лоренцевой компоненты пиков.

Просвечивающая электронная микроскопия. Изображения КТ $Mn@ZnCdS/ZnS$ получены с использованием микроскопа LEO 912 AB OMEGA (Karl Zeiss) с ускоряющим напряжением 100 кВ. Для оценки размера частиц использована программа ImageJ. Размер определяли по выборке не менее 300 частиц.

Элементный анализ КТ $Mn@ZnCdS/ZnS$ проведен на атомно-абсорбционный спектрометре с пламенным распылением КВАНТ-2АТ.

Фемтосекундная лазерная спектроскопия. Дифференциальные спектры КТ $Mn@ZnCdS/ZnS$ на разных временах задержки измерены методом возбуждения-зондирования. Импульс накачки имел несущую длину волны 360 нм, длительность 25 фс, энергию 750 нДж. Диаметр перетяжки импульса накачки составлял 180 мкм. Пробным импульсом служил импульс белого суперконтинуума. Подробная схема установки и методика первичной обработки данных для коррекции чирпа белого суперконтинуума описаны нами ранее. Опыты выполнены в проточной кювете толщиной 500 мкм при температуре $20^\circ C$.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Структурные характеристики и состав $Mn@ZnCdS/ZnS$. Результаты измерений методами элементного анализа, просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской порошковой дифрактометрии показали: 1) состав КТ $Mn@ZnCdS/ZnS$ можно представить как $Zn_{0.89}Cd_{0.11}$, при этом мольное отношение Zn и Cd в ядре равно $Zn_{0.49}Cd_{0.51}$; 2) мольное отношение Mn/Cd равно 0.006; 3) диаметр ядра составляет 4.4 ± 1.2 нм и диаметр КТ ядро/оболочка 6.7 ± 1.2 нм; 3) среднее число атомов Mn в КТ $Mn@ZnCdS/ZnS$ равно 10.7. Рентгенограммы КТ $Mn@ZnCdS/ZnS$ содержат уширенные рефлексы в соответствии с наноразмерной природой исследуемых объектов. Основываясь на структурных характеристиках, выявленных с помощью рентгеновской дифрактометрии и просвечивающей электронной микроскопии, толщина оболочки ZnS была оценена примерно как 2 монослоя для КТ $Mn@ZnCdS/ZnS$.

Спектры поглощения и люминесценции. Рисунок 1а показывает спектр поглощения КТ $Mn@ZnCdS/ZnS$ в пропиленкарбонате. Представление спектра поглощения в форме второй производной позволяет определить положение экситонных переходов: $1S_e-1S_{3/2}$ (403 нм), $1S_e-2S_{3/2}$ (384 нм), $1P_e-1P_{3/2}$ (362 нм). Рисунок 1б демонстрирует спектр люминесценции КТ $Mn@ZnCdS/ZnS$. В спектре люминесценции наблюдается интенсивная полоса около 590 нм связанная с переходом $Mn^{2+}(^4T_1 \rightarrow ^6A_1)$. Спектр в форме второй производной позволяет выявить несколько пиков в по-

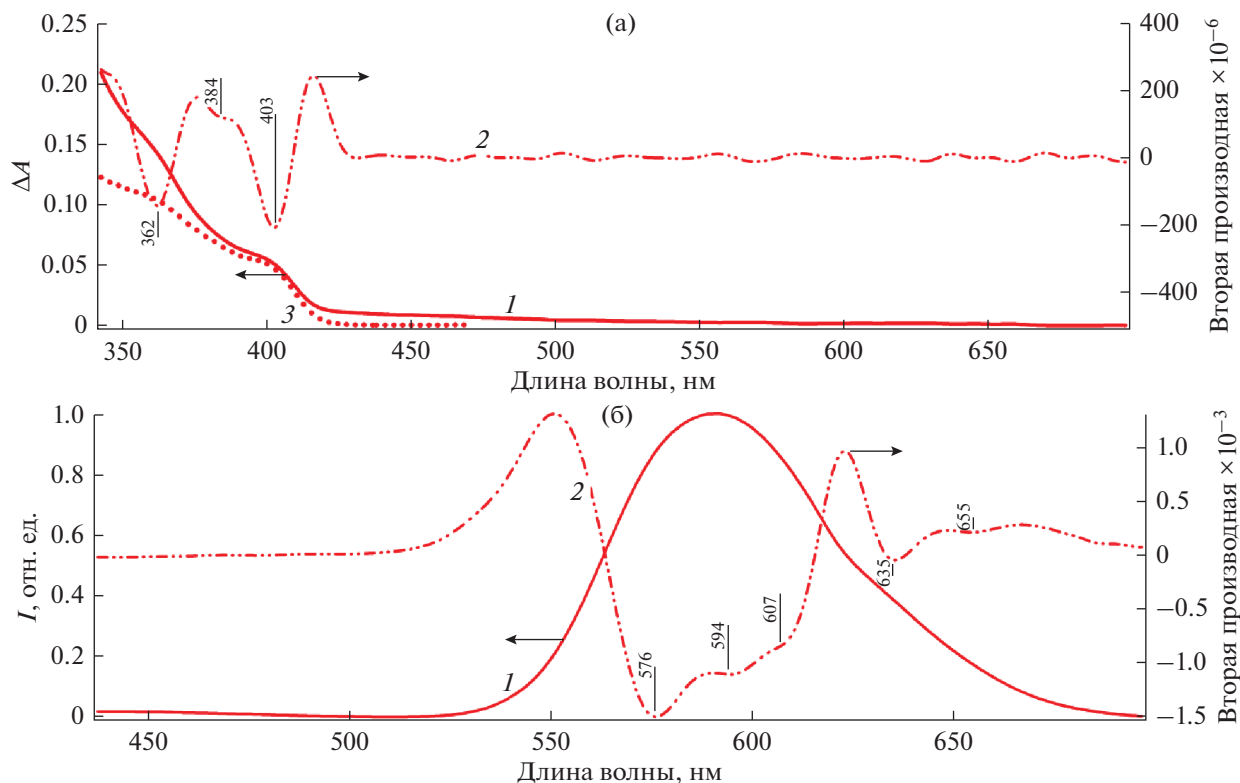


Рис. 1. (а) Спектр поглощения (1, левая у-ось), спектр возбуждения люминесценции полосы 600 нм (2, левая у-ось), спектр поглощения в представлении второй производной (3, правая у-ось). (б) Спектр люминесценции Mn@ZnCdS/ZnS при возбуждении 360 нм (1, левая у-ось), спектр люминесценции в представлении второй производной (2, правая у-ось).

лосе $\text{Mn}^{2+}(^4\text{T}_1 \rightarrow ^6\text{A}_1)$, что, по-видимому, связано с локализацией Mn в аксиальных, гексагональных и кубических сайтах нарушения кристаллической решетки КТ. Также наблюдается слабая широкая полоса в районе 440–500 нм, которая, по-видимому, относится к люминесценции ловушек. Отметим, что ожидаемая полоса люминесценции экситонного перехода, характерная для недопированных КТ ZnCdS/ZnS вблизи 410 нм, в КТ Mn@ZnCdS/ZnS не регистрируется в силу крайне низкой интенсивности. Квантовый выход $\text{Mn}^{2+}(^4\text{T}_1 \rightarrow ^6\text{A}_1)$ в КТ Mn@ZnCdS/ZnS в пропиленкарбонате близок к 24%. Рисунок 1а показывает спектр возбуждения полосы $\text{Mn}^{2+}(^4\text{T}_1 \rightarrow ^6\text{A}_1)$. Край этого спектра практически совпадает с полосой собственного поглощения КТ Mn@ZnCdS/ZnS. Этот факт означает, что возбуждение $\text{Mn}^{2+}(^4\text{T}_1 \rightarrow ^6\text{A}_1)$ происходит благодаря экситонному поглощению в КТ Mn@ZnCdS/ZnS с последующим безызлучательным переносом энергии возбуждения на уровень $\text{Mn}^{2+}(^4\text{T}_1)$.

Дифференциальные спектры. Отнесение полос в дифференциальных спектрах. Длина волны импульса возбуждения 360 нм соответствует переходу $1\text{P}_e-1\text{P}_{3/2}$ (362 нм). Рисунок 2а показывает

спектры на коротких временах задержки в диапазоне от ~100 фс до 1.5 пс. Рисунок 2б демонстрирует спектры на больших временах задержки до 450 пс. Дифференциальные спектры включают три основные компоненты. 1) Полоса выцветания BL (bleaching), имеющая отрицательный знак в дифференциальном спектре $\Delta A < 0$, обусловлена обеднением заселенности основного состояния экситона. В случае КТ, полосу BL вблизи края собственного поглощения связывают с заселенностью 1S_e электронного уровня и обеднением заселенности состояния дырок $1\text{S}_{3/2}$. Также полоса BL в дифференциальном спектре может быть обусловлена штарковским сдвигом характерным для экситон-экситонного взаимодействия либо для сдвига индуцированного зарядом в КТ. В спектрах на рис. 2 полоса BL обозначена В1. Полоса В1 на длине волны 401 нм практически совпала с положением экситонного перехода $1\text{S}_e-1\text{S}_{3/2}$ (403 нм). 2) Полосы с положительным знаком $\Delta A > 0$ в дифференциальных спектрах обусловлены переходами из возбужденного состояния в более высоколежащие состояния ESA (excited state absorption). В КТ могут возникать и полосы $\Delta A > 0$ связанные с штарковским сдвигом характерным либо для экситон-экситонного взаимодействия

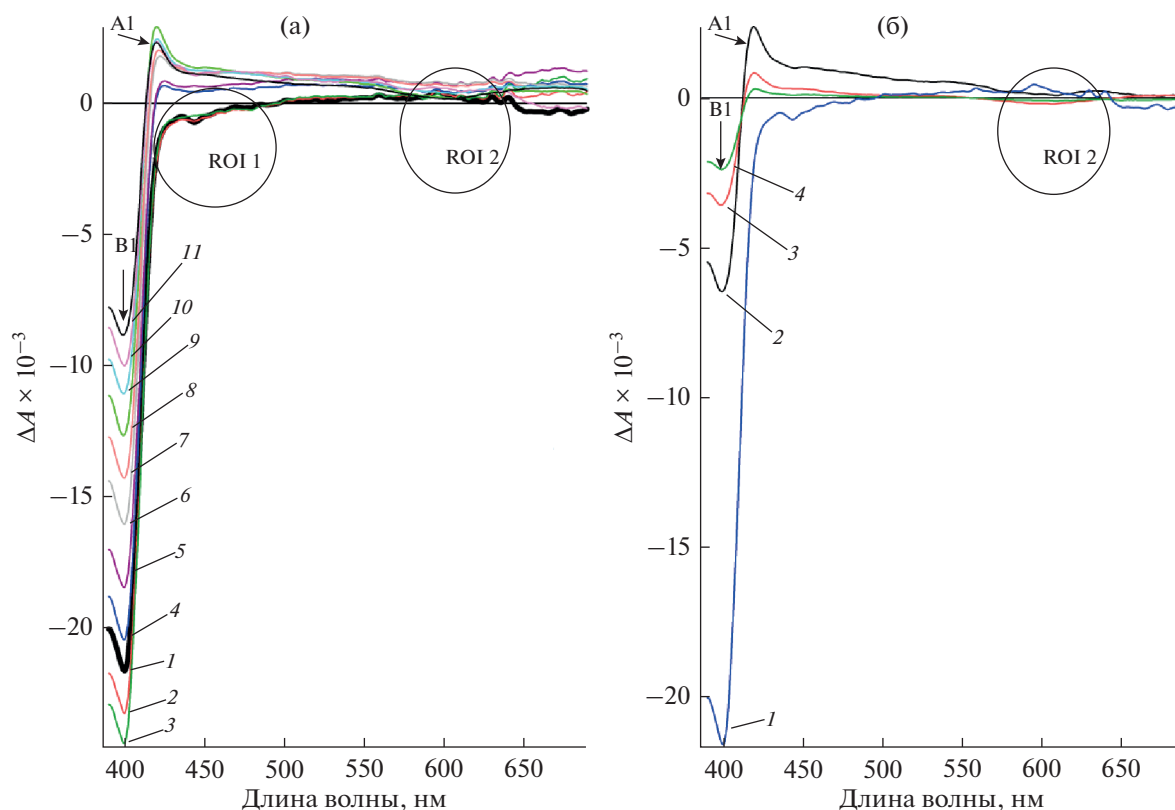


Рис. 2. Дифференциальные спектры поглощения Mn@ZnCdS/ZnS при возбуждении фс импульсом 360 нм. Спектры для времени задержки: (а) 1, 120 фс; 2, 130 фс; 3, 140 фс; 4, 200 фс; 5, 250 фс; 6, 400 фс; 7, 500 фс; 8, 750 фс; 9, 900 фс; 10, 1, 1.2 пс; 11, 1.5 пс. (б) 1, 120 фс; 2, 3 пс; 3, 30 пс; 4, 450 пс.

либо для сдвига индуцированного зарядом в КТ. Такая полоса обозначена как A1. 3) Электронно-возбужденные состояния могут проявляться в дифференциальных спектрах как полосы с отрицательным знаком в дифференциальных спектрах $\Delta A < 0$ в силу переходов вынужденного излучения SE (stimulated emission). На рис. 2а отмечена область ROI 1 (region of interest), с красного края перехода $1S_e-1S_{3/2}$ (403 нм), но вне собственного поглощения КТ с характерным знаком сигнала $\Delta A < 0$. Эту короткоживущую полосу, по-видимому, можно отнести к SE стимулированному излучению нижнего экситона в КТ. Короткое время жизни этого состояния (порядка пары сотен фемтосекунд) является причиной низкого квантового выхода люминесценции нижнего экситона. В диапазоне приблизительно 450–700 нм наблюдается широкая полоса поглощения, которую можно связать с ESA поглощением ловушечных состояний. На рис. 2 отмечена область спектра ROI 2, в которую попадает полоса $Mn^{2+}(^4T_1 \rightarrow ^6A_1)$. Особенности этой части спектра будут обсуждаться ниже.

Кинетические кривые дифференциального поглощения $\Delta A(\lambda, t)$. Кинетические кривые дифференциального поглощения на длине волны полосы BL и полосы ESA показывают (рис. 3), что на

субпикосекундной-пикосекундной шкале времени полоса B1 затухает приблизительно на 75%, что свидетельствует о быстрой релаксации фундаментального экситона в КТ Mn@ZnCdS/ZnS. Этот же рисунок показывает, что в этой же временной шкале происходит рост ESA поглощения относящегося к поглощению ловушечных состояний. Анализ кинетических кривых полученных с использованием SVD разложения позволил выявить характерные временные константы в кинетических кривых релаксации дифференциальных спектров: 1) ~50 фс время роста интенсивности B1 полосы из-за релаксации $1P_e-1P_{3/2}$ экситона в нижнее состояние $1S_e-1S_{3/2}$; 2) релаксация дифференциальных спектров с временными константами $3.9 \pm 0.3 \text{ пс}^{-1}$ (38%), $1.03 \pm 0.04 \text{ пс}^{-1}$ (37%), $0.086 \pm 0.06 \text{ пс}^{-1}$ (14%). Динамика мультиэкспоненциальной релаксации может быть обусловлена неоднородностью КТ по размерам, форме, структуре и морфологии поверхности. Также динамика мультиэкспоненциальной релаксации может быть обусловлена заселением разных возбужденных состояний, которые различаются по скорости излучательных и безызлучательных переходов. Мультиэкспоненциальная релаксация возбужденных состояний в квантовых точках

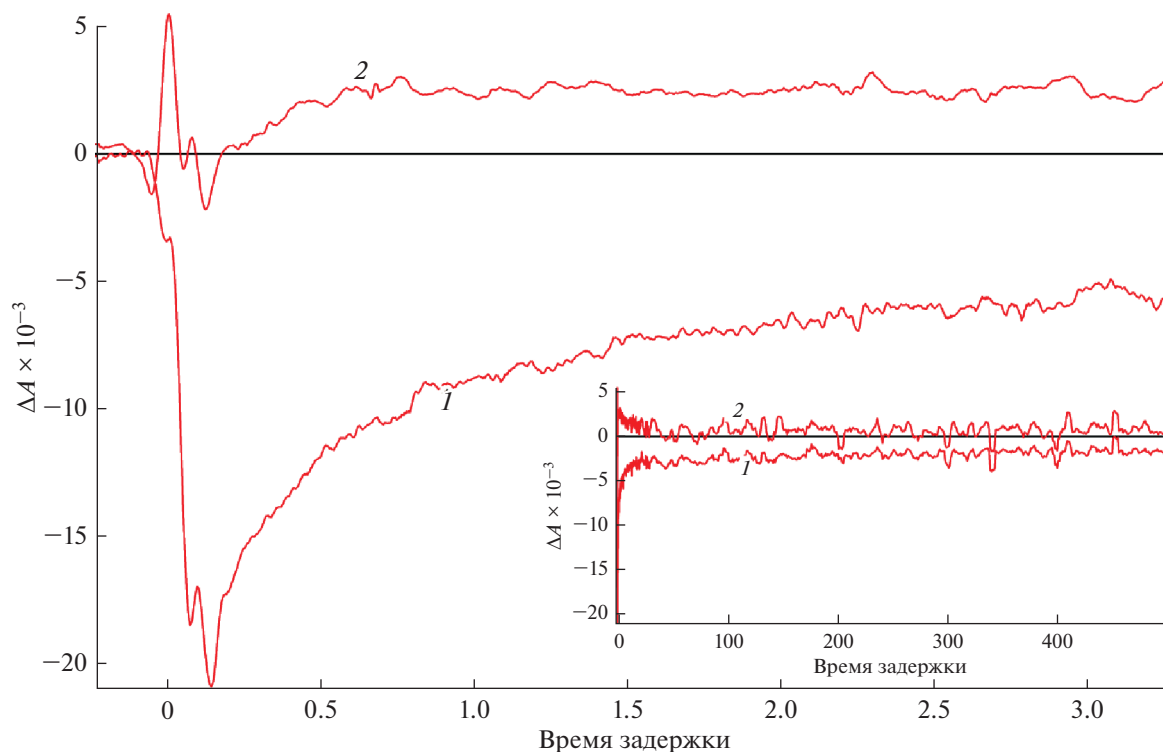


Рис. 3. Кинетические кривые дифференциального поглощения на длине волн: 1 – 405, 2 – 450 нм.

типична для различных КТ, в том числе и для Mn@ZnCdS/ZnS [2].

Возбуждение $Mn^{2+}(^4T_1)$. Характерной особенностью КТ Mn@ZnCdS/ZnS является высокая скорость релаксационных процессов. Во-первых, релаксация $1P_e-1P_{3/2}$ экситона в нижнее экситонное состояние $1S_e-1S_{3/2}$ происходит с характерным временем ~ 50 фс, что существенно быстрее чем происходит аналогичный переход в КТ CdSe, где характерное время перехода составляет ~ 250 фс [7, 8]. Во-вторых, происходит быстрая релаксация полосы выцветания В1. Высокая скорость релаксации этой полосы выцветания свидетельствует о высокой скорости релаксации экситона в субпикосекундной-пикосекундной шкале времени. Как отмечено выше, из спектров возбуждения люминесценции $Mn^{2+}(^4T_1 \rightarrow ^6A_1)$ (рис. 1а) следует, что процесс возбуждения марганца происходит через безызлучательный перенос энергии от экситона на 4T_1 уровень марганца. Из анализа спектров стационарной люминесценции возможно предположить, что либо перенос энергии от экситона на Mn^{2+} происходит в субпикосекундной-пикосекундной шкале времени, либо возбуждение 4T_1 уровня марганца происходит через промежуточные возбуждения электронных состояний ловушек. При этом следует принять во внимание, что квантовый выход люминесценции $Mn^{2+}(^4T_1 \rightarrow ^6A_1)$ является высоким 24%, а время жизни экситона

низкое. Чтобы дать ответ на вопрос о динамике переноса энергии на 4T_1 уровень марганца были проанализированы дифференциальные спектры области ROI 2 (рис. 2). На рис. 4 эти спектры для нескольких временных задержек показаны в растянутом масштабе. На фоне положительного сигнала ESA $\Delta A > 0$ наблюдается полоса с отрицательным знаком $\Delta A < 0$, которая по положению и ширине соответствует полосе люминесценции $Mn^{2+}(^4T_1 \rightarrow ^6A_1)$. Это наблюдение позволяет предположить, что в дифференциальных спектрах проявляется SE переход возбужденного марганца и он наблюдается в субпикосекундной временной шкале времени. Быстрый безызлучательный перенос энергии от экситона ZnCdS/ZnS на марганец является нетривиальным эффектом, так как перенос энергии предполагает переворот спина при возбуждении $Mn^{2+}(^4T_1 \leftarrow ^6A_1)$ и при этом избыток энергии при переносе равен 0.98 эВ, так как энергия экситона составляет 3.08 эВ (403 нм) тогда как энергия перехода в марганце 2.10 эВ (590 нм). Энергия продольного оптического фона существенно ниже этого избытка, например, $\hbar\omega_{LO} = 350 \text{ см}^{-1}$ (43.4 мэВ) для сплава Mn Zn. Сверхбыстрое возбуждение $Mn^{2+}(3d5)$ с компенсацией избытка энергии за счет излучения каскада однофононных переходов или осуществление многофононного перехода представляется маловероятным. Быстрое возбуждение ионов Mn^{2+} подра-

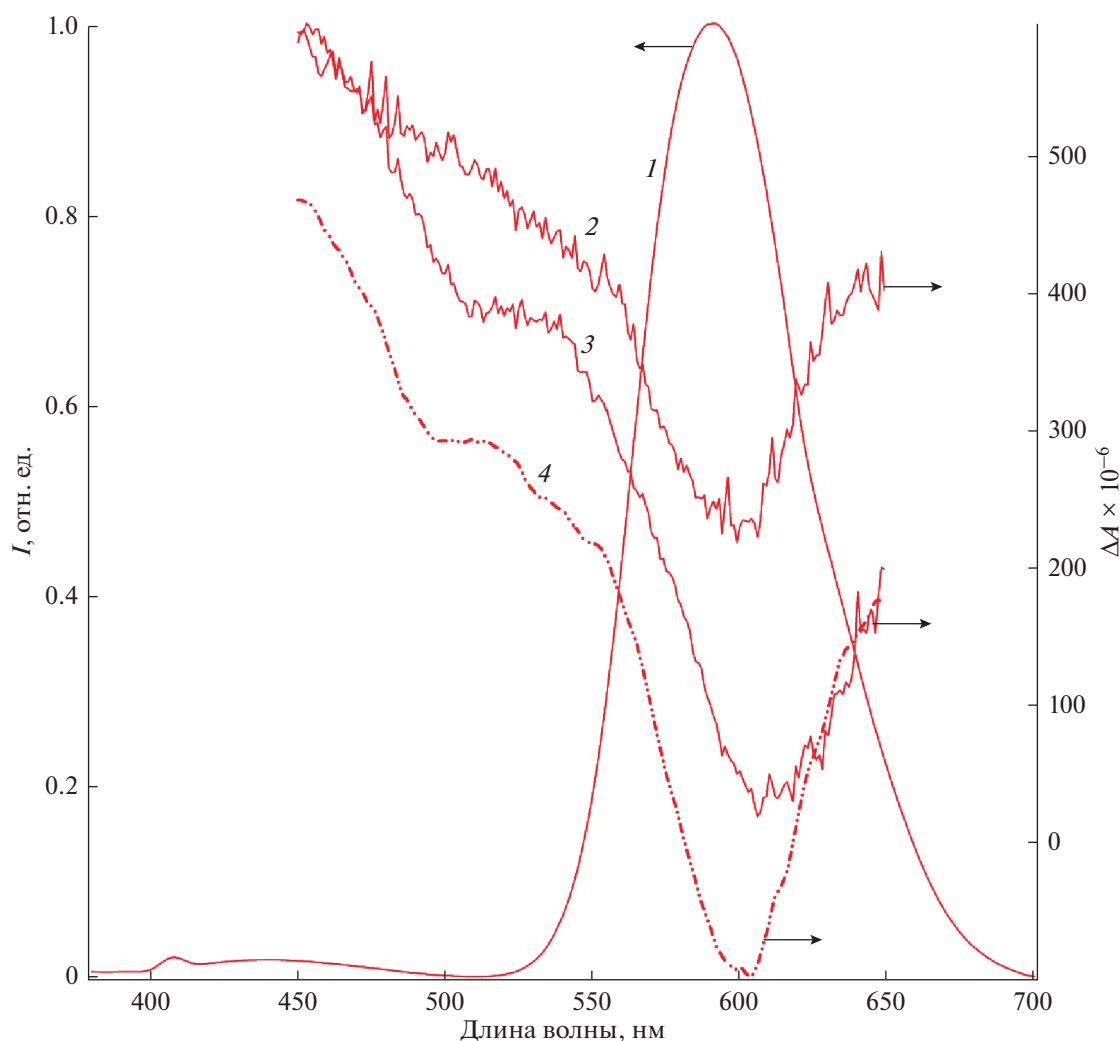


Рис. 4. Спектр люминесценции Mn@ZnCdS/ZnS (1) и фрагменты дифференциального спектра в области ROI 2 на времени задержки 500 фс (2), 80 пс (3) и 450 пс (4).

зумекает не только сохранение энергии, но и соблюдение вигнеровского правила сохранения спина при переносе энергии. Если предположить, что быстрое возбуждение Mn^{2+} сопровождается дополнительным электронным Оже переходом или переходами, то в этом случае возможно сохранение спина в системе и компенсируется избыток энергии 0.98 эВ. Таким дополнительным электронным переходом мог бы быть переход с участием состояний ловушек. Существенные обменные взаимодействия, как было показано теоретически [9], между экситонными состояниями и локализованными состояниями ловушек может быть благоприятным фактором способствующим Оже переходам в КТ с участием переходов в ловушках.

ВЫВОДЫ

Край полосы экситонного поглощения синтезированных КТ Mn@ZnCdS/ZnS в пропиленкарбонате находится на длине волны 403 нм. В спектре люминесценции наблюдается полоса $Mn^{2+}({}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1)$ с длиной волны около 590 нм. Показано, что люминесценция $Mn^{2+}({}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1)$ возбуждается через поглощение света в экситонных полосах поглощения ZnCdS/ZnS. Квантовый выход люминесценции $Mn^{2+}({}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1)$ близок к 24%. Экситонный пик люминесценции отсутствует. Фемтосекундная динамика дифференциальных спектров КТ Mn@ZnCdS/ZnS показала быструю релаксацию экситона в субпикосекундном-пикосекундном временном диапазоне. В дифференциальных спектрах поглощения на времени за-

держки субпикосекундного диапазона в области перехода $Mn^{2+}(^4T_1 \rightarrow ^6A_1)$ обнаружена полоса стимулированной люминесценции.

Предложен качественный гипотетический механизм безизлучательного переноса энергии с уровня экситона на $Mn^{2+}(^4T_1)$ с участием Оже перехода в состояниях ловушек. Это предположение решает вопрос об избытке энергии 0.98 эВ при переносе с экситона на $3d^5$ уровни марганца и вопрос о сохранении общего спина системы.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 17-13-01506-П.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chen H.Y., Chen T.Y., Son D.H.* // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. P. 4418.
2. *Nadtochenko V., Kostrov A., Titov A., Aybush A., Gostev F., Shelaev I., Shepel D., Antonova O., Kochev S., Kabachii Y.* // Chemical Physics Letters. 2020. V. 743. P. 137160.
3. *Brichkin S.B., Razumov V.F.* // Russian Chemical Reviews. 2016. V. 85. P. 1297.
4. *Nadtochenko V., Kostrov A., Titov A., Aybush A., Gostev F., Shelaev I., Shepel D., Antonova O., Kochev S., Kabachii Y., Valetsky P.* // Applied Physics A. 2020. V. 126. P. 1.
5. *Zhong X., Feng Y., Knoll W., Han M.* // J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. P. 13559.
6. *Bhargava R.N., Gallagher D., Hong X., Nurmikko A.* // Phys. Rev. Lett. 1994. V. 72. P. 416.
7. *Nadtochenko V., Denisov N., Aybush A., Gostev F., Shelaev I., Titov A., Umanskiy S., Cherepanov D.* // Nanomaterials. 2017. V. 7. P. 371.
8. *Cherepanov D.A., Gostev F.E., Shelaev I.V., Denisov N.N., Nadtochenko V.A.* // Nanoscale. 2018. V. 10. P. 22409.
9. *Peng B., Liang W., White M.A., Gamelin D.R., Li X.* // J. Phys. Chem. C. 2012. V. 116. P. 11223.