

08

Гибридная система из нитевидных нанокристаллов GaAs и квантовых точек PbS на подложке кремния

© А.И. Хребтов, В.Г. Талалаев, Ю.Б. Самсоненко, P. Werner,
В.В. Руцкая, М.В. Артемьев, Г.Э. Цырлин

Санкт-Петербургский Академический университет —
научно-образовательный центр нанотехнологий РАН, Россия
ОАО „ГОИ им. С.И. Вавилова“, Санкт-Петербург, Россия
Институт физики им. В.А. Фока Санкт-Петербургского государственного
университета, Петродворец, Россия
Martin-Luther-University Halle-Wittenberg, ZIK SiLi-nano,
06120 Halle, Germany
Max Planck Institute of Microstructure Physics, Halle (Saale), Germany,
06120 Halle, Germany
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург,
Россия
Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург, Россия
НИИ физико-химических проблем
Белорусского государственного университета,
220030 Минск, Беларусь
Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,
Россия
E-mail: artemkh@pochta.ru

Поступило в Редакцию 20 февраля 2014 г.

Продемонстрирована возможность создания гибридной нанокompозитной структуры на основе интеграции полупроводниковых материалов разной размерности — массива квазиодномерных нитевидных нанокристаллов GaAs, сформированных методом молекулярно-пучковой эпитаксии на подложке Si(111) и нульмерных коллоидных квантовых точек PbS. Исследованы морфологические и спектральные свойства полученной системы.

Гибридные нанокompозитные структуры интенсивно создаются и исследуются в последнее время. Благодаря возникающим в таких структурах новым физическим свойствам открываются пути для различных

приложений в области высоких технологий. Особый интерес представляет интеграция в одной структуре различных полупроводниковых материалов разной размерности. Так, системы на основе квазиодномерных нитевидных нанокристаллов (ННК) и нульмерных коллоидных квантовых точек (КТ) показали перспективность своего применения в области фотовольтаики, фотодетекции, датчиков газов [1–4]. Сами по себе и ННК, и коллоидные КТ являются носителями уникальных свойств: ННК характеризуются оригинальными транспортными, электрическими и оптическими свойствами и уже находят широкое применение в различных областях микро- и нанoeлектроники и фотоники. Коллоидные КТ в отличие от органических красителей, в свою очередь, обладают такими важными оптическими свойствами, как зависимость длины волны излучения от размера КТ, широкий спектр поглощения и относительно узкая полоса фотолюминесценции (ФЛ), высокий квантовый выход ФЛ и фотостабильность. Недавно нами была продемонстрирована возможность создания гибридной структуры, состоящей из ансамбля ННК GaAs, выращенных методом молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) на подложке GaAs(111)B, и ковалентно удерживаемых на них коллоидных КТ CdSe/ZnS [5], обладающей уникальными оптическими свойствами (в частности, высокой температурной стабильностью ФЛ). В то же время задача интеграции полупроводниковых материалов различных групп (в том числе прямозонных) на кремниевой подложке, несмотря на достигнутый прогресс, остается весьма актуальной. Основными препятствиями на пути решения данной задачи являются как рассогласование по параметрам постоянных кристаллических решеток у Si и других полупроводниковых материалов, так и различие, порой существенное, в коэффициентах термического расширения. В данной работе впервые демонстрируется гибридная структура на основе ансамбля ННК GaAs, сформированных методом МПЭ на подложке Si(111), в комбинации с коллоидными КТ PbS.

Ростовые эксперименты проводились на установке МПЭ ЭП1203, оснащенной эффузионными источниками, в том числе атомарного галлия и тетрамеров мышьяка. В качестве подложки использовалась монокристаллическая полированная пластина кремния КЭФ с ориентацией (111) с химически модифицированной поверхностью, подготовленной способом, подробно описанным в [6].

Ростовая температура поверхности образца составляла 620°C при номинальной скорости роста GaAs (предварительно откалиброванной

на подложке GaAs(001)) 1 монослой в секунду. Перед включением потока мышьяка на поверхность подложки осаждался Ga в течение 10 s. Выращивание ННК производилось в течение 20 min в Ga-стабилизированных условиях роста. Для исследования поверхности во время роста использовался метод дифракции быстрых электронов на отражение (ДБЭО). Энергия зондирующего электронного пучка, используемого для исследования структуры образцов, составляла 10–20 kV. После открытия заслонки As в течение 20 s изначально линейчатый спектр дифракционных картин преобразовывался в трехмерный, что свидетельствовало о начале формирования ННК. В отличие от случая роста ННК GaAs с использованием золота в качестве катализатора, где доминирующей кристаллографической фазой ННК является гексагональная вюрцитная (WZ), картины ДБЭО при самокаталитическом росте ННК демонстрировали кубическую (ZB) фазу (по крайней мере, на основном этапе роста).

После извлечения образца из ростовой камеры установки МПЭ на структуру с ННК микропипеткой наносился раствор квантовых точек PbS в тетрагидрометане концентрацией 10^{-7} М (производства Института физических и химических проблем Белорусского государственного университета) с последующим испарением растворителя. Следует отметить, что КТ PbS в отличие от квантовых точек CdSe/ZnS со структурой „ядро–оболочка“ представляли собой лишь ядро сульфида свинца, окруженное лигандными молекулами олеиновой кислоты (вследствие сложности создания широкозонной твердотельной оболочки вокруг PbS). Максимум длинноволновой полосы поглощения при комнатной температуре в растворе находился на ~ 1250 nm, а люминесценция — на 1400 nm, при среднем диаметре КТ ~ 5 nm.

Структурные свойства полученного композитного материала исследовались с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Supra 25 и просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ). Для ПЭМ высокого разрешения с анализом локального химического состава КТ и ННК использовался микроскоп TITAN 80/300, оснащенный спектральным анализатором энергии рассеянного рентгеновского излучения (EDX-система). Подготовка образцов для ПЭМ осуществлялась с помощью ультразвукового удаления ННК с поверхности подложки и их нанесения на специальную углеродную сетку [7].

Излучательные свойства системы КТ + ННК исследовались с помощью установки ФЛ, собранной на основе монохроматора с фокусным

расстоянием 0.5 m, относительным отверстием 1/6.5 и дифракционной решеткой 600 lines/mm. Спектральное разрешение составляло 2 nm. В качестве фотоприемника использовалась охлаждаемая жидким азотом ССD-камера. Источниками возбуждающего излучения служил аргоновый лазер (488 nm). При фокусировке на образец диаметр лазерного пятна составлял 0.3 mm. Для варьирования плотности лазерного возбуждения использовался набор нейтральных светофильтров. Измерения проводились в интервале температур 10–295 К. Понижение температуры осуществлялось в криостате с непрерывным потоком охлаждающего гелия.

На рис. 1, *a* представлено СЭМ-изображение массива ННК на подложке Si(111) до осаждения на него коллоидного раствора КТ. Средняя высота ННК составила 2 μm, диаметр — 6–100 nm, плотность массива — $5 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$. На рис. 1, *b* приведено характерное ПЭМ-изображение участка одиночного ННК после нанесения раствора с КТ. Эти измерения подтвердили данные ДБЭО о кубической кристаллографической структуре ННК GaAs и исходные данные о размерах КТ: $D = 5 \pm 0.5 \text{ nm}$. Из анализа ПЭМ следует, что на поверхности ННК образуется оболочка толщиной $\sim 10 \text{ nm}$, представляющая собой набор кристаллических КТ, удерживаемых на поверхности ННК матрицей, состоящей из молекул лигандов. Типичное расстояние между центрами КТ составило 7–12 nm. При данных геометрических параметрах массива ННК и его плотности количество КТ на единицу площади, по сравнению с планарной подложкой, возрастает как минимум на 10%. Это рассуждение справедливо, если рассматривать абсолютную фиксацию КТ на плоскости подложки. Исходя из нашего опыта, удержание КТ на гладкой поверхности является трудноосуществимой задачей, которая, однако, может быть решена путем искусственного увеличения шероховатости поверхности. Важной особенностью структуры композитной системы в нашем случае является отсутствие конгломератов КТ, что могло бы привести к нежелательной модификации спектра ФЛ и снижению ее эффективности.

На рис. 2, *a* представлены спектры ФЛ композитной структуры ННК + КТ при двух температурах — комнатной и гелиевой. Как видно из рисунка, максимум полосы люминесценции сдвигается в длинноволновую область с ростом температуры (от 0.87 до 0.77 eV), сопровождающимся тушением ФЛ (примерно в 4 раза) и ростом ширины линии ФЛ на ее полувысоте (от 70 meV при гелиевой до 150 meV при комнатной

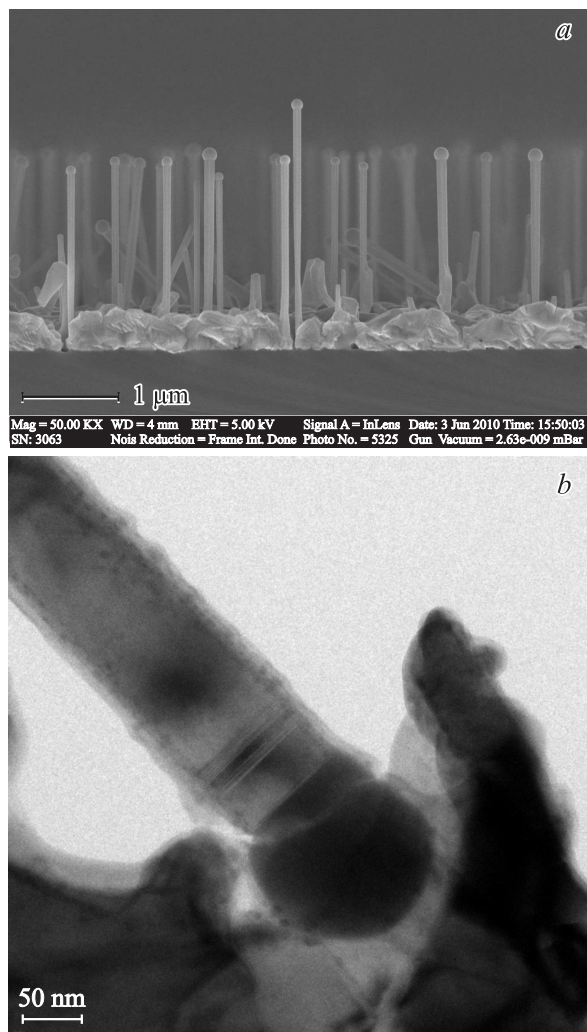


Рис. 1. *a* — СЭМ-изображение образца с ННК GaAs на поверхности Si(111);
b — ПЭМ-изображение одиночного ННК после нанесения раствора с КТ.

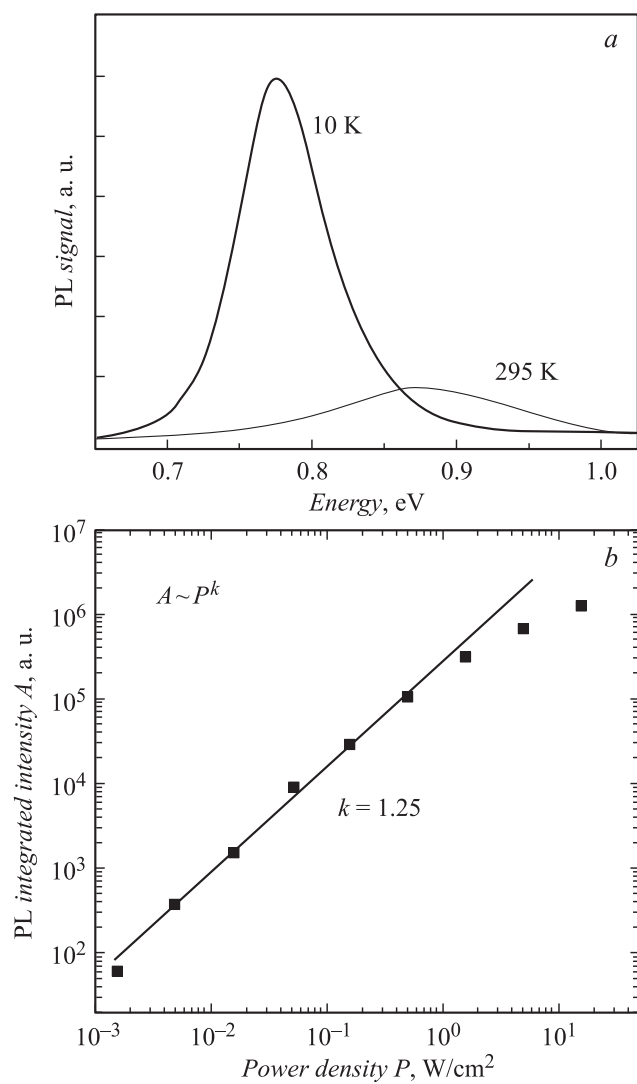


Рис. 2. *a* — спектры фотолуминесценции композитной структуры ННК + КТ при двух температурах (295 и 10 К); *b* — зависимость интегральной интенсивности ФЛ (A) системы ННК + КТ от плотности мощности возбуждения (P) Аг-лазером при температуре 10 К.

температуре). Такое нетипичное температурное поведение ширины запрещенной зоны характерно для КТ халькогенидов свинца, когда их размеры превышают критические ($D > 2.8 \text{ nm}$ [8–11]). Из положения максимумов пика ФЛ при различных температурах в предположении экситонной природы излучения на основе данных [11] можно рассчитать средний размер КТ, составляющий в нашем случае 5.5 nm . Подтверждением экситонного характера излучения от КТ является зависимость интенсивности ФЛ гибридной системы от плотности возбуждающего излучения. Из данных рис. 2, *b* следует, что полоса ФЛ характеризуется показателем роста k , линейным в логарифмических координатах и равным при относительно невысоких уровнях возбуждения 1.25. В этом случае логично предположить, что излучательная рекомбинация идет в основном через экситонные состояния КТ ($1 < k < 2$) [12] в условиях сильного пространственного ограничения, критерием которого является соотношение $R/a_B < 2$ [13] (в нашем случае средний диаметр R КТ составляет 5 nm , а эффективный боровский радиус a_B экситона для данной системы — 20 nm). При дальнейшем повышении плотности возбуждения, однако, интенсивность ФЛ постепенно выходит на насыщение вследствие ограниченного количества центров излучательной рекомбинации.

Таким образом, в данной работе впервые показана возможность создания композитной структуры на основе осажденных нульмерных коллоидных КТ PbS на массив квазиодномерных ННК GaAs, выращенных на подложке Si(111). Методами ПЭМ и ФЛ спектроскопии были исследованы структурные и излучательные свойства такой системы. Возможным путем увеличения излучательной эффективности системы является увеличение плотности массива ННК и их высоты. Полученная гибридная система может оказаться перспективной для применения в оптоэлектронике на кремниевой платформе.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ, Министерства образования и науки РФ, научных программ Санкт-Петербургского государственного университета и президиума РАН, а также программы FP7 FUNPROB.

Авторы выражают благодарность S. Hopfe и H. Blumtritt за подготовку образцов для ПЭМ.

Список литературы

- [1] Kurtis S. Leschkies, Ramachandran Divakar, Joysurya Basu et al. // Nano Lett. 2007. V. 7. P. 1793–1798.
- [2] Lu M.L., Lin C.H., Chen Y.F. // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 99. P. 081109.
- [3] Joe Briscoe, Diego E. Gallardo, Sabina Hatch, Vladimir Lesnyak, Nikolai Gaponik, Steve Dunn // J. Mater. Chem. 2011. V. 21. P. 2517–2523.
- [4] Meng-Lin Lu, Chih-Wei Lai, Hsing-Ju Pan, Chung-Tse Chen, Pi-Tai Chou, Yang-Fang Chen // Nano Lett. 2013. V. 13. P. 1920–1927.
- [5] Хребтов А.И., Талалаев В.Г., Werner P., Данилов В.В., Новиков Б.В., Штром И.В., Панфутова А.С., Цырлин Г.Э. // ФТП. 2013. Т. 47. В. 10. С. 1356–1360.
- [6] Самсоненко Ю.Б., Цырлин Г.Э., Хребтов А.И., Буравлев А.Д., Поляков Н.К., Улин В.П., Дубровский В.Г., Werner P. // ФТП. 2011. Т. 45. С. 441–445.
- [7] Cirilin G.E., Dubrovskii V.G., Samsonenko Yu.B., Bouravleuv A.D., Durose K., Proskuryakov Y.Y., Budhikar Mendes, Bowen L., Kaliteevskii M.A., Abram R.A., Gagou Zeze // Phys. Rev. B. 2010. V. 82. P. 035302.
- [8] Turyanska L., Patané A., Henini M., Hennequin B., Thomas N.R. // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 90. P. 101913.
- [9] Ariel Kigel, Maya Brumer, Georgy I. Maikov, Aldona Sashchiuk, Efrat Lifshitz. // Small. 2009. V. 5. P. 1675–1681.
- [10] Haijun Qiao, Keith A. Abel, Frank C.J.M. van Veggel, Jeff F. Young. // Phys. Rev. B. 2010. V. 82. P. 165435.
- [11] Dey P., Paul J., Bylsmas J., Karaiskaj D., Luther J.M., Beard M.C., Romero A.H. // Solid State Comm. 2013. V. 165. P. 49–54.
- [12] Cooper D.E., Bajaj J., Newman P.R. // J. Cryst. Growth. 1988. V. 86. P. 544.
- [13] Карпов С.В., Микушев С.В. // ФТТ. 2010. Т. 52. В. 8. С. 1627.