

Безызлучательный перенос энергии в гибридных наноструктурах с различной размерностью

© А.И. Хребтов¹, Р.Р. Резник², Е.В. Убыйвовк⁴, А.П. Литвин², И.Д. Скурлов², П.С. Парфёнов², А.С. Кулагина^{1,2}, В.В. Данилов³, Г.Э. Цырлин^{1,2,5,6}

¹ Санкт-Петербургский Академический университет — научно-образовательный центр нанотехнологий Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, 197101 Санкт-Петербург, Россия

³ Петербургский государственный университет путей сообщения, 191031 Санкт-Петербург, Россия

⁴ Институт физики им. В.А. Фока Санкт-Петербургского государственного университета, 198504 Петродворец, Россия

⁵ Институт аналитического приборостроения Российской академии наук, 190103 Санкт-Петербург, Россия

⁶ Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“ им. В.И. Ульянова (Ленина), 197376 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: khrebtovart@mail.ru

Поступила в Редакцию 24 апреля 2019 г.

В окончательной редакции 29 апреля 2019 г.

Принята к публикации 29 апреля 2019 г.

Впервые представлена композитная наноструктура на основе квазиодномерных нитевидных нанокристаллов InP с нановставкой InAsP, выращенных на подложке Si(111) методом молекулярно-пучковой эпитаксии, и нульмерных коллоидных квантовых точек CdSe/ZnS. Экспериментально подтверждено наличие безызлучательного переноса энергии между составляющими гибридной наноструктуры, а именно между коллоидными квантовыми точками и нановставкой.

Ключевые слова: молекулярно-пучковая эпитаксия, нитевидные нанокристаллы, коллоидные квантовые точки, безызлучательный перенос энергии.

DOI: 10.21883/FTP.2019.09.48141.25

1. Введение

В последнее время особое внимание уделяется созданию и исследованию гибридных наноструктур, состоящих из полупроводниковых нанокристаллов различной размерности. Так, в работах [1–3] продемонстрирована перспективность применения систем на основе квазиодномерных нитевидных нанокристаллов (ННК) и нульмерных коллоидных квантовых точек (КТ) в области фотовольтаики, фотодетекции и детекции газов. Недавно нами была показана возможность создания гибридной нанокомпозитной структуры на основе ансамбля GaAs ННК, выращенных методом молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) на подложках GaAs(111) и Si(111), с осажденными на них коллоидными квантовыми точками CdSe/ZnS и PbS [4,5].

Одним из важных проявлений взаимодействия между составляющими частями гибридных наноструктур является безызлучательный перенос энергии (FRET), механизм которого впервые был теоретически описан Ферстером для молекулярных систем [6]. Правомерность применения теории FRET к полупроводниковым КТ (как коллоидным, так и эпитаксиальным) была про-

демонстрирована на различных структурах, содержащих нанокристаллы [7–9,12]. В работе [10] разработан теоретический формализм для безызлучательного переноса энергии ферстерского типа для систем с комбинацией различных наноструктур (КТ, ННК, квантовая яма).

Исследование динамики распада возбужденных состояний в излучателях на основе гибридных наноструктур имеет ключевое значение для понимания многих физических и химических процессов, возникающих в процессе практического использования наноматериалов. Как известно, InAsP является одним из ключевых материалов для высокоскоростной электроники и для задач, связанных с ближним инфракрасным (ИК) излучением. В настоящей работе впервые приведены результаты спектральных и кинетических исследований ИК люминесценции новой композитной структуры, состоящей из ННК InP с нановставкой InAsP, выращенных на подложке Si(111) и нанесенных коллоидных КТ CdSe/ZnS.

2. Эксперимент

ННК были синтезированы методом МПЭ на установке Compact 21 (Riber). Технология роста ННК подроб-

но описана в работе [11]. Использование специальной методики подготовки подложек непосредственно перед ростом позволило получить практически 100% когерентных по отношению к подложке нитевидных нанокристаллов. Коллоидные КТ имели структуру типа ядро (CdSe, диаметром около 3 нм) — оболочка (ZnS) и были покрыты лигандным слоем триоктилфосфиноксида. Раствор КТ в толуоле ($C \approx 10^{-6}$ М) с помощью микропипетки наносился на подложку с ННК. Структурные свойства образцов исследовались с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Supra 25 и просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) TITAN 80/300. Спектр ФЛ коллоидных КТ был записан с использованием ССD-камеры с кремниевой матрицей, а времена жизни фотолюминесценции КТ измерялись с помощью лазерного сканирующего люминесцентного микроскопа MicroTime 100 (PicoQuant).

В спектральных исследованиях массива ННК с нановставкой в качестве возбуждающих источников использовались непрерывно излучающие лазеры (с длинами волн 405, 532 и 633 нм), мощность излучения каждого составила ~ 6 мВт. Вторичное излучение собиралось по стандартной 90° схеме, возбуждающее излучение отсекалось соответствующим светофильтром. Полученные спектры нормировались на чувствительность детектора. Спектры ФЛ в ближнем ИК-диапазоне были записаны с использованием InGaAs-фотодиода (Hamamatsu), в качестве спектрального прибора использовался дифракционный монохроматор (линейная дисперсия 6.5 нм). При исследовании кинетики ФЛ нановставки в качестве источника возбуждения использовался импульсный лазер с длиной волны 633 нм (частота следования ~ 2.5 МГц, энергия в импульсе ~ 6 нДж, длительность импульса < 100 пс).

3. Результаты и обсуждение

Из результатов исследования поверхностной морфологии полученных образцов следует, что средняя высота ННК InP составляла 4 мкм, а диаметр оказался неоднородным по высоте и составил 100 нм у основания и 30 нм на вершине ННК при их поверхностной плотности $3 \cdot 10^8$ см $^{-2}$. На рис. 1, *a* представлено ПЭМ-изображение участка ННК с нановставкой с размерами около 45 нм в длину, 10 нм в ширину и глубиной залегания в теле ННК меньше 10 нм. На рис. 1, *b* показано ПЭМ-изображение участка ННК с нанесенными коллоидными КТ. Как видно, КТ равномерно распределены по поверхности ННК без образования конгломератов. Расстояние между КТ и поверхностью ННК, а также между самими КТ составляет ~ 1 нм, что соответствует толщине лигандной оболочки КТ.

Для возникновения безызлучательного переноса энергии между донором (в нашем случае донорами являлись КТ) и акцептором (InAsP-вставка) необходимо одновременное выполнение нескольких условий. В частности,

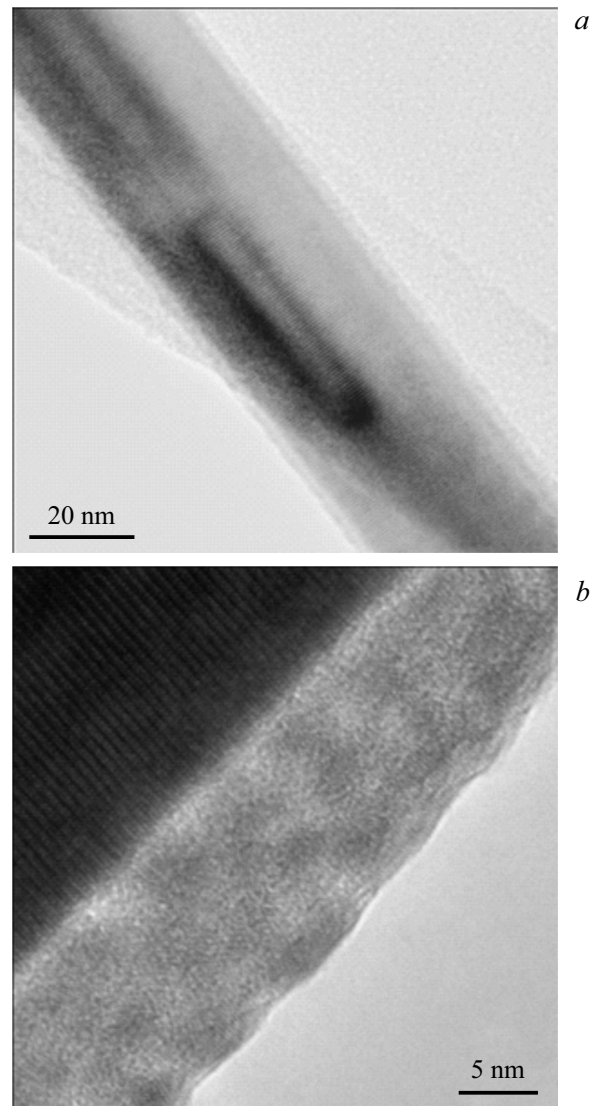


Рис. 1. ПЭМ-изображения высокого разрешения: *a* — участок InAs ННК с нановставкой InAsP, *b* — участок ННК после нанесения раствора с коллоидными CdSe/ZnS КТ.

спектр фотолюминесценции донора должен перекрываться со спектром поглощения акцептора, а расстояние между донором и акцептором должно быть ~ 1 –10 нм. Оба этих основных критерия выполнялись для нашей гибридной структуры. В общем случае безызлучательный перенос энергии проявляется в снижении интенсивности и сокращении времени жизни ФЛ донора и одновременной обратной динамике этих параметров у акцептора.

Для подтверждения факта наличия переноса энергии были проведены спектрально-кинетические исследования ФЛ CdSe/ZnS КТ и InAsP-вставки. В спектрах фотолюминесценции (ФЛ) массива ННК (при трех длинах волн возбуждения — 405, 532 и 633 нм) при комнатной температуре наряду с полосой, соответствующей межзонному излучению InP (0.93 мкм) (на рисунке не

показана), наблюдался интенсивный сигнал ФЛ в области 1.25–1.5 мкм (рис. 2, *a*). Полоса ФЛ с максимумом в области 1.35 мкм соответствует излучению InAsP-вставки. Менее интенсивная полоса в области 1.17 мкм, по-видимому, связана с радиальной квантовой ямой, образующейся при осаждении тонкого слоя InAsP на поверхность ННК во время роста вставки. На рис. 2, *b* приведены спектры ФЛ этого же образца с нанесенными коллоидными КТ. Как видно, полоса ФЛ от радиальной ямы (кроме случая возбуждения на длине волны 633 нм) практически полностью исчезла. При этом максимум ФЛ от нановставки сместился в длинноволновую область на ~ 35 нм.

Сравнение интенсивностей люминесценции гибридных наноструктур показало, что интенсивность ФЛ

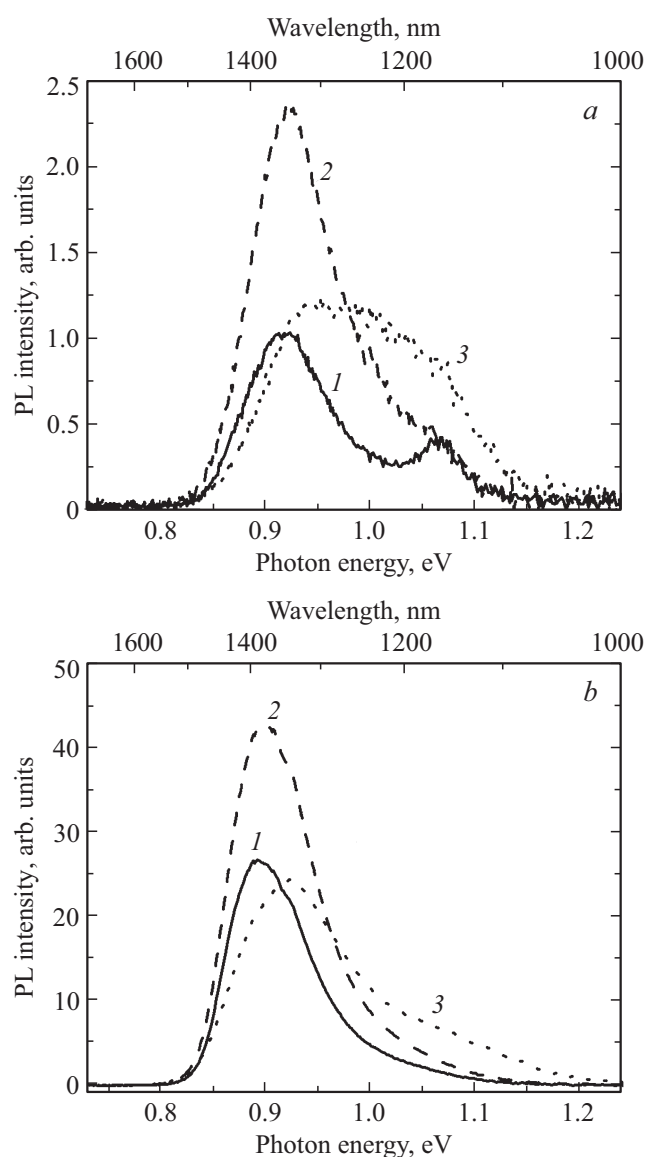


Рис. 2. Спектры ФЛ массива InP ННК с InAsP нановставкой: *a* — до нанесения коллоидных CdSe/ZnS КТ; *b* — с нанесенными КТ. Цифрами обозначены спектры, полученные при разных длинах волн возбуждения: 1 — 405, 2 — 532, 3 — 633 нм.

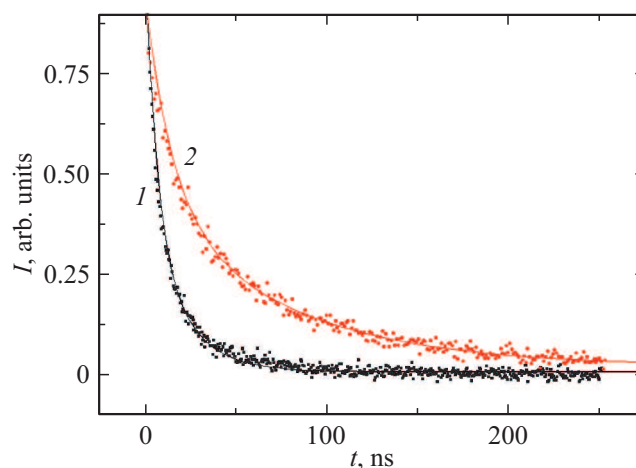


Рис. 3. Экспериментальная кинетика затухания люминесценции от вставки InAsP (1) и от вставки InAsP с нанесенными коллоидными КТ (2). Везде $\lambda_{\text{возб}} = 633$ нм.

InAsP-вставки в ННК с нанесенными коллоидными КТ по сравнению с образцом без нанесенных КТ возросла в среднем на порядок (измерения были проведены по нескольким точкам образцов), в то время как интенсивность ФЛ самих коллоидных КТ, наоборот, упала в 5–6 раз (при наличии вставки в ННК). Отметим, что форма и положение спектра люминесценции CdSe/ZnS КТ не изменились при нанесении на ННК (спектры ФЛ КТ в растворе см., например, в работе [13]).

Исследования кинетики люминесценции проводились при возбуждении на длине волны 633 нм. При этом возбуждаются лишь самые большие по размеру квантовые точки, что исключает перенос энергии между самими КТ разного размера и упрощает общую картину исследования переноса энергии между КТ и нановставкой. В результате установлено, что среднее время жизни нанесенных коллоидных КТ при переходе от ННК без вставки к ННК со вставкой сократилось с 8.5 до 7 нс. В то время как среднее время жизни вставки InAsP увеличилось с 20 до 74 нс (рис. 3), что характерно, как говорилось выше, для случая безызлучательного переноса энергии.

Наиболее распространенным подходом к анализу кинетики затухания люминесценции квантовых точек при комнатной температуре является мультиэкспоненциальное разложение (см., например, [14]). В данной работе мы воспользовались двухэкспоненциальной функцией затухания. Из таблицы видно, что вклад обеих получен-

Времена жизни (t_i) и соответствующие амплитуды (A_i) люминесценции вставки InAsP

Параметр	InAsP/InP	InAsP/InP + CdSe/ZnS
t_1 , нс	25.3	85.9
A_1 , отн.ед.	0.3	0.4
t_2 , нс	5.3	13.1
A_2 , отн.ед.	0.7	0.6

ных компонент в кинетику ФЛ нановставки InAsP практически одинаков, природу этих компонент предстоит установить в ходе дальнейших исследований.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о безызлучательном переносе энергии (FRET) между составляющими наноструктуры, а именно между коллоидными КТ и квантово-размерной вставкой в ННК, в результате чего зарегистрировано более чем десятикратное увеличение интенсивности люминесценции с длиной волны излучения вблизи 1.3 мкм. Полученные результаты представляются исключительно интересными для задач связанных с созданием телекоммуникаций, использующих излучение ближнего ИК диапазона.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 18-02-40006 мега и гранта РНФ 19-72-30004.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] J. Briscoe, D.E. Gallardo, S. Hatch, V. Lesnyak, N. Gaponik, S. Dunn. *J. Mater. Chem.*, **21**, 2517 (2011).
- [2] Meng-Lin Lu, Chih-Wei Lai, Hsing-Ju Pan, Chung-Tse Chen, Pi-Tai Chou, Yang-Fang. *Nano Lett.*, **13**, 1920 (2013).
- [3] D. Hou, A. Dev, K. Frank, A. Rosenauer, T. Voss. *J. Phys. Chem C*, **116**, 19604 (2012).
- [4] А.И. Хребтов, В.Г. Талалаев, Р. Werner, В.В. Данилов, Б.В. Новиков, И.В. Штром, А.С. Панфутова, Г.Э. Цырлин. *ФТП*, **47** (10), 1356 (2013).
- [5] А.И. Хребтов, В.Г. Талалаев, Ю.Б. Самсоненко, Р. Werner, В.В. Руцкая, М.В. Артемьев, Г.Э. Цырлин. *Письма ЖТФ*, **40** (13), 36 (2014).
- [6] T. Förster. *Ann. Phys.*, **437**, 55 (1948).
- [7] C.R. Kagan, C.B. Murray, M. Nirmal, M.G. Bawendi. *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 1517 (1996).
- [8] A.L. Rogach, T.A. Clar, J.M. Lupton, A. Meijerink, J. Feldmann. *J. Mater. Chem.*, **19**, 1208 (2009).
- [9] D.M. Samosvat, O.P. Chikalova-Luzina, A.S. Stepashkina, G.G. Zegrya. *Techn. Phys. Lett.*, **39**, 74 (2013).
- [10] P.L. Hernandez-Martinez, A.O. Govorov, H.V. Demiz. *J. Phys. Chem. C*, **118**, 4951 (2014).
- [11] Р.Р. Резник, Г.Э. Цырлин, И.В. Штром, А.И. Хребтов, И.П. Сошников, Н.В. Крыжановская, Э.И. Моисеев, А.Е. Жуков. *Письма ЖТФ*, **44** (3), 55 (2018).
- [12] K.F. Chou, A.M. Dennis. *Sensors*, **15**, 13288 (2015).
- [13] В.В. Данилов, А.С. Панфутова, Г.М. Ермолаева, А.И. Хребтов, В.Б. Шилов. *Опт. и спектр.*, **114** (6), 967 (2013).
- [14] C. De Mello Donego, M. Bode, A. Meijerink. *Phys. Rev. B*, **74**, 085320 (2006).

Редактор Г.А. Оганесян

Nonradiative energy transfer in hybrid nanostructures with different dimensionalities

A.I. Khrebtov¹, R.R. Reznik², E.V. Ubyivovk⁴,
A.P. Litvin², I.D. Skurlov², P.S. Parfenov²,
A.S. Kulagina¹, V.V. Danilov³, G.E. Cirlin^{1,2,5,6}

¹ St. Petersburg Academic University —
Nanotechnology Research and Education Centre
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

² St. Petersburg National Research University of
Information Technologies, Mechanics and Optics,
197101 St. Petersburg, Russia

³ St. Petersburg State Transport University,
191031 St. Petersburg, Russia

⁴ Fock Institute of Physics,
St. Petersburg State University,
198504 Petrodvorets, Russia

⁵ Institute for Analytical Instrumentation,
Russian Academy of Sciences,
190103 St. Petersburg, Russia

⁶ St. Petersburg Electrotechnical University „LETI“,
197376 St. Petersburg, Russia

Abstract We have demonstrated the possibility to create a composite system based on InP nanowires with InAsP nanoinjection grown on the Si(111) substrate by the molecular beam epitaxy, and CdSe/ZnS colloidal quantum dots. Nonradiative resonance energy transfer between colloidal quantum dots and nanoinjections was experimentally observed.