

Композитная система на основе квантовых точек CdSe/ZnS и нитевидных нанокристаллов GaAs

© А.И. Хребтов^{*+}, В.Г. Талалаев^{*#^}, Р. Werner[^], В.В. Данилов^{+v}, М.В. Артемьев[†],
Б.В. Новиков^{*#}, И.В. Штром^{*•}, А.С. Панфутова⁺, Г.Э. Цырлин^{*•■▲}

* Санкт-Петербургский Академический университет — научно-образовательный центр нанотехнологий Российской академии наук,

194021 Санкт-Петербург, Россия

⁺ ОАО „ГОИ им. С.И. Вавилова“,

199034 Санкт-Петербург, Россия

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

[#] Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, ZIK SiLi-nano,

06120 Halle (Saale), Germany

[^] Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik,

06120 Halle (Saale), Germany

^v Петербургский государственный университет путей сообщения,

191031 Санкт-Петербург, Россия

[†] НИИ физико-химических проблем Белорусского университета,

220080 Минск, Беларусь

[■] Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,

194021 Санкт-Петербург, Россия

[▲] Институт аналитического приборостроения Российской академии наук,

190103 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 20 марта 2013 г. Принята к печати 26 марта 2013 г.)

Показана возможность создания композитной системы на основе коллоидных квантовых точек CdSe/ZnS и нитевидных нанокристаллов GaAs. С помощью методов электронной микроскопии и спектроскопии фотолюминесценции исследованы ее структурные и излучательные свойства. Хорошая смачиваемость и развитая поверхность массива ННК приводят к росту числа КТ на единицу площади и, как следствие, к увеличению светимости системы в области 600 нм. Обнаружена хорошая температурная стабильность спектра фотолюминесценции квантовых точек в диапазоне 10–295 К. Обсуждается вклад поверхностных состояний в релаксацию энергии и роль экситонных состояний в излучательной рекомбинации квантовых точек.

Полупроводниковые квантовые точки (КТ) представляют собой класс квазинуль-мерных объектов, в которых вследствие пространственного ограничения носителей заряда или экситонов возникает эффект размерного квантования энергетического спектра. Впервые квантово-размерный эффект в КТ был обнаружен в системе нанокристаллов CuCl, синтезированных в матрице из силикатного стекла [1]. Позднее эпитаксиальными методами были получены самоорганизованные полупроводниковые КТ [2,3]. В этом случае КТ образуются на границе двух материалов за счет механических напряжений, возникающих из-за несогласования их постоянных решеток (механизмы роста Странски–Крастанова и Вольмера–Вебера) [4,5]. В настоящее время широкое распространение получили методы коллоидной химии, позволяющие синтезировать КТ с размерами 2–10 нм в органических растворителях.

Первые коллоидные КТ CdSe, отличительным признаком которых была высокая излучательная способность, были получены в 1993 году методом высокотемпературного металлоорганического синтеза [6]. КТ имели совершенную кристаллическую структуру и незначительный разброс по размерам (менее 5%). В даль-

нейшем существенного увеличения квантового выхода люминесценции (более 70%) удалось добиться формированием вокруг CdSe-ядра тонкого слоя более широкой зонной ZnS-оболочки, выполняющей роль пассиватора поверхностных состояний и локализирующей электронно-дырочные пары внутри ядра [7]. Для предотвращения агрегации КТ, приводящей к тушению люминесценции, использовалось поверхностно-активное вещество — стабилизатор триоктилфосфин оксид (ТОФО). К настоящему времени таким способом синтезированы КТ на основе различных полупроводниковых материалов групп A^{II}B^{VI}, A^{IV}B^{VI}, A^{III}B^V. Интерес к этим объектам обусловлен их уникальными физическими свойствами и возможностью изготовления на их основе оптоэлектронных приборов. Прежде всего это оптические свойства: зависимость длины волны излучения от размера КТ, широкий спектр поглощения и узкая полоса фотолюминесценции (ФЛ), высокий квантовый выход ФЛ и фотостабильность (в отличие от органических красителей). Способность КТ существовать в коллоидных растворах позволяет внедрять их в пористые матрицы, получать смеси с полимерами и создавать таким образом композитные материалы [8–12]. На основе коллоидных КТ создаются

лазерные среды, светодиоды и панели плоских экранов, элементы солнечных батарей, полевые транзисторы и биосенсоры. В последнее время пристальное внимание привлекают исследования гибридных оптических материалов, состоящих из различных комбинаций квантовых точек, органических красителей, плазмонных наночастиц и фуллереноидов, востребованные в фотонных и биомедицинских приложениях [13–18].

В данной работе нами показана принципиальная возможность создания композитной системы на основе коллоидных КТ CdSe/ZnS, осажденных на массив нитевидных нанокристаллов (ННК) GaAs. В качестве основного стимула данной работы являлось предположение, что развитая поверхность массива ННК может способствовать удержанию большего количества КТ по сравнению с неструктурированной (плоской) подложкой и соответственно увеличению эффективности излучения с единицы площади. Кроме того, компоновка разноразмерных нанобъектов (КТ и ННК) в туннельной близости друг от друга открывает принципиальную возможность подгонки их энергетических спектров и создания новых каналов релаксации возбуждения, что делает процесс излучательной рекомбинации более эффективным.

1. Экспериментальная часть

На первом этапе изготовления композитных структур на подложке GaAs(111)В осуществлялся рост ННК GaAs методом молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) на установке ЭП-1203, в ростовой камере с молекулярными источниками Ga, As и Au. При температуре 560°C на поверхность подложки наносился слой Au толщиной около 0.5 нм. При этих условиях на поверхности образуются эвтектические капли Ga/Au, которые впоследствии служат катализаторами роста ННК. После этого образец охлаждался до ростовой температуры 530°C. Для роста ННК напыление GaAs проводилось со скоростью 0.3 нм/с и соотношением потоков Ga/As, равным 1. Время роста ННК составляло 15 мин. Для контроля поверхности в процессе роста использовался метод дифракции быстрых электронов на отражение (ДБЭО). Через 10 с после начала осаждения GaAs изначально линейчатый спектр дифракционных картин трансформировался в трехмерный, что свидетельствовало об образовании ННК на поверхности. В отличие от случая самокаталитического роста ННК GaAs (без использования золота в качестве катализатора), когда основной кристаллографической фазой ННК является кубическая [19], картины ДБЭО в нашем случае демонстрировали вюрцитную фазу GaAs. На рис. 1 приведены типичные картины ДБЭО после напыления 70 нм GaAs/GaAs(111)В. После формирования массивной ННК образцы охлаждались до комнатной температуры и извлекались из ростовой камеры МПЭ. КТ представляли собой струуру диаметром 3 нм с ядром CdSe, покрытым ZnS оболочкой и слоем ТОФО.

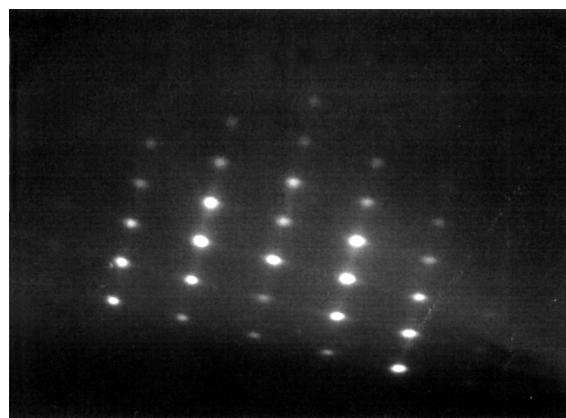


Рис. 1. Картина ДБЭО от системы ННК GaAs на поверхности подложки GaAs(111)В.

На завершающем этапе на подложку с ННК микропипеткой наносился раствор толуола с концентрацией КТ порядка 10^{-6} М. Одна капля раствора смачивала лиофильно площадь около 0.4 см².

Структурные свойства полученного композитного материала исследовались с помощью сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) Supra 25. Для ПЭМ высокого разрешения с анализом локального химического состава КТ и ННК использовался микроскоп ТИТАН 80/300, оснащенный спектральным анализатором энергии рассеянного рентгеновского излучения (EDX-система). Подготовка образцов для ПЭМ осуществлялась с помощью сфокусированного ионного пучка (FIB-технология).

Излучательные свойства системы КТ + ННК исследовались с помощью установки ФЛ, собранной на основе монохроматора с фокусным расстоянием 0.5 м, относительным отверстием 1/6.5 и дифракционной решеткой 600 штрихов/мм. Спектральное разрешение составляло 2 нм. В качестве фотоприемника использовалась охлаждаемая жидким азотом ССD-камера. Источниками возбуждающего излучения служили аргоновый лазер (488 нм) или гелий-кадмиевый лазер (325 нм). При фокусировке на образец диаметр лазерного пятна составлял 0.3 и 0.4 мм соответственно. Для изменения 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.

2. Результаты и их обсуждение

На рис. 2 представлено СТМ-изображение массива ННК на подложке GaAs(111)В до осаждения на него коллоидного раствора КТ. Средняя высота ННК составила 250 нм, диаметр — 20 нм, плотность массива — 10^9 см⁻². На рис. 3 приведено ПЭМ-изображение

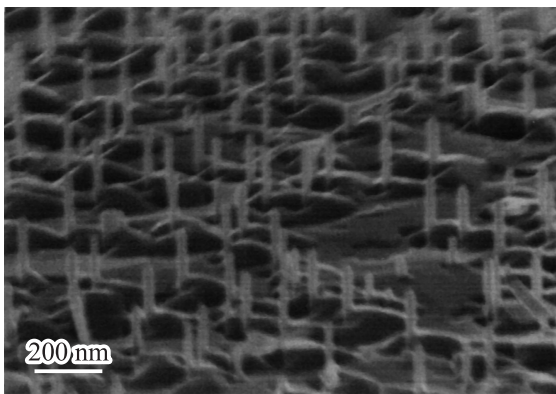


Рис. 2. СЭМ-изображение в изометрии образца с GaAs ННК на поверхности GaAs(111)В.

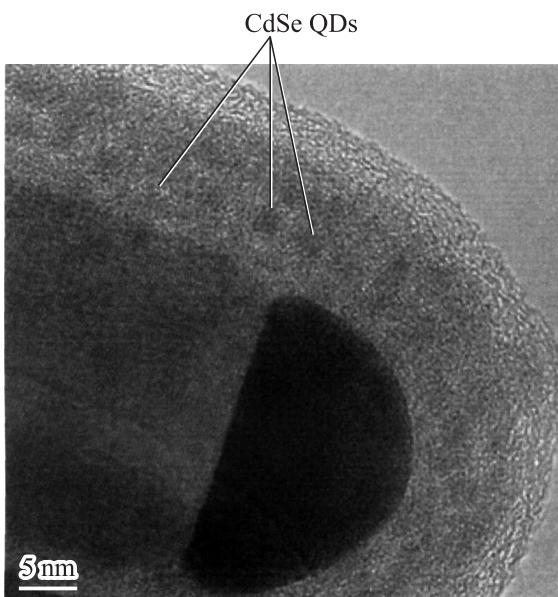


Рис. 3. ПЭМ-изображение высокого разрешения участка ННК после нанесения раствора с КТ.

участка высокого разрешения одиночного ННК после нанесения раствора с КТ. Эти измерения подтвердили данные ДБЭО о гексагональной кристаллографической структуре ППК GaAs и исходные данные о размерах КТ: $D = (3.0 \pm 0.5)$ нм. Из анализа ПЭМ следует, что по всей поверхности ННК образуется равномерная по толщине (~ 15 нм) аморфная оболочка, представляющая собой массив из кристаллических КТ, удерживаемых на поверхности ННК молекулами ТОФО. Важной особенностью структуры композитной системы являются признаки самоорганизации в распределении КТ по поверхности ННК и отсутствие агломератов. Среднее расстояние между центрами КТ составило 6 нм. Простой расчет показывает, что поверхность одного ННК удерживает около 1000 КТ, а поверхностная плотность КТ составляет $\sim 10^{12}$ см $^{-2}$. Эта плотность на один

порядок величины выше, чем в случае осаждения капли коллоидного раствора на 1 см 2 гладкой поверхности подложки GaAs (без ННК). Заметим, что в растворе толуола при концентрации 10^{-6} М расстояние между центрами КТ составляет 250 нм. Таким образом, можно говорить о существенном возрастании плотности КТ в массиве ННК: объемной по сравнению с раствором и поверхностной по сравнению с планарной геометрией.

Сравнение спектров ФЛ для КТ CdSe/ZnS в массиве ННК и на плоской поверхности GaAs приведено на рис. 4, а. Использование развитой поверхности ННК в качестве матрицы повышает интенсивность ФЛ КТ (полоса QD) при комнатной температуре более чем в 4 раза по сравнению с планарной геометрией. Одновременно

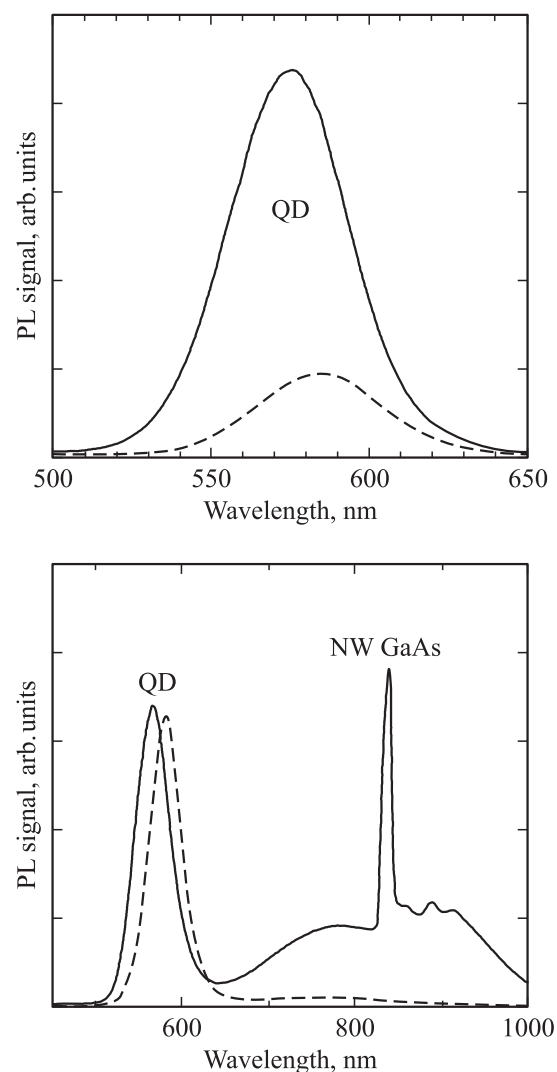


Рис. 4. а — спектры ФЛ КТ CdSe/ZnS, осажденных на массив ННК GaAs (сплошная линия) и на подложку GaAs (пунктир). Температура измерений — 295 К. Возбуждение с длиной волны 488 нм. б — спектры ФЛ композитной системы КТ+ННК при комнатной (295 К, пунктир) и низкой (10 К, сплошная линия) температурах. Длина волны возбуждающего излучения — 325 нм, плотность возбуждения для (а) и (б) — 0.1 Вт/см 2 .

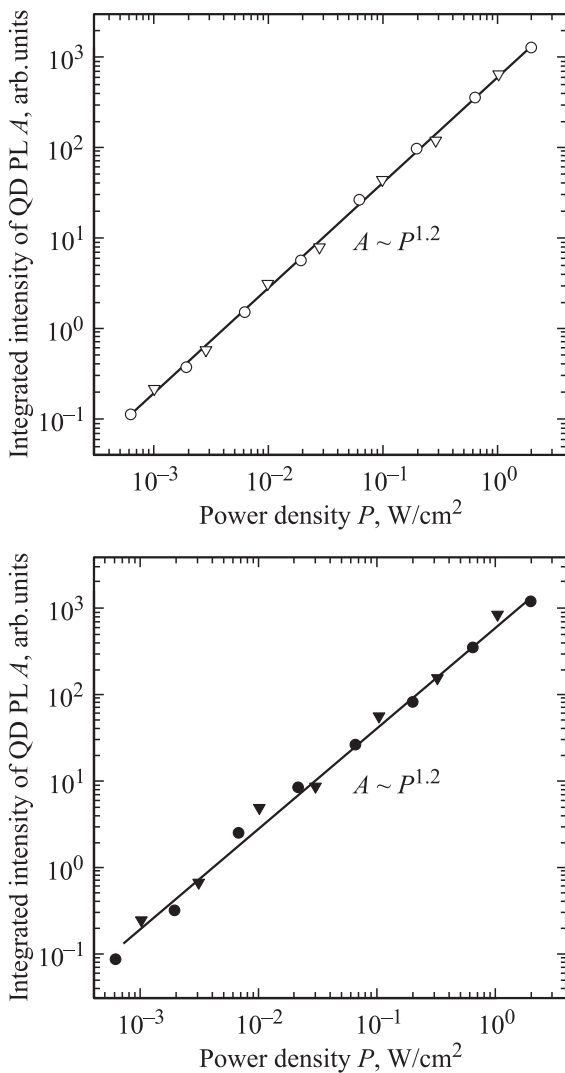


Рис. 5. Зависимость интегральной интенсивности ФЛ (A) полосы QD для системы ННК + КТ от мощности возбуждающего излучения (P) He-Cd-лазера (325 нм, треугольники) и Ar-лазера (488 нм, кружки) для двух температур: 10 (a) и 295 К (b).

с этим отмечается „синий“ сдвиг этой полосы с 585 на 575 нм. Поскольку при этом полуширина полосы QD (160 мэВ) остается неизменной, справедливо предположить, что смещение на 37 мэВ связано с механизмом, общим для КТ всех размеров, например со сдвигом уровней размерного квантования (уменьшением энергии связи экситона) в поле заряженных поверхностных состояний (ПС) высокой плотности на границе ННК гексагонального GaAs и ТОФО.

Спектры ФЛ системы КТ + ННК для двух крайних температур рабочего диапазона 10–295 К в широком спектральном диапазоне, включающем краевую люминесценцию GaAs, приведены на рис. 4, b . Необходимо отметить высокую температурную стабильность полосы ФЛ QD: ее полуширина и интенсивность в крайних точках интервала температур оставались практически

неизменными. В случае КТ, осажденных на планарную подложку GaAs, температурное тушение ФЛ было заметным и соответствовало температурным зависимостям ФЛ КТ, полученным в работах [20,21]. Его отсутствие для композитной системы КТ + ННК может объясняться прежде всего ее морфологическими особенностями, компенсирующими потери в каналах безызлучательной рекомбинации. Для выяснения механизмов взаимодействия между ННК и КТ, а также природы широкой полосы излучения между пиками QD и NW GaAs в спектре ФЛ в настоящее время нами проводятся исследования спектров возбуждения и кинетики ФЛ во всем диапазоне температур 10–295 К.

В данной работе мы демонстрируем стабильность излучения КТ CdSe/ZnS, совмещенных с ННК GaAs, к температуре и двум использованным источникам возбуждения ФЛ (рис. 5). Приведенные зависимости интенсивности ФЛ полосы QD от плотности возбуждения характеризуются в логарифмических координатах одним и тем же показателем роста k , и равным 1.2 (см. рис. 5). Полученный результат позволяет заключить, что излучательная рекомбинация идет в основном через экситонные состояния КТ ($1 < k < 2$) [22] в условиях сильного пространственного ограничения, критерием которого является соотношение $D/a_B < 2$ [23].

Таким образом, нами впервые продемонстрирована возможность получения гибридной системы из квази-нуль-мерных КТ CdSe/ZnS и квазиодномерных ННК GaAs и показано, что ее фотофизические свойства заметно отличны от материнских наноструктур и обусловлены ее морфологическими особенностями. Методами ПЭМ и ФЛ спектроскопии исследованы структурные и излучательные свойства такой системы. Показано влияние ННК на спектр излучения КТ, демонстрирующий высокую эффективность и стабильность ФЛ к температуре и энергии возбуждения. Проведенные исследования указывают на перспективность использования системы ННК + КТ в таких приложениях, как оптоэлектроника и солнечная энергетика.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, Санкт-Петербургского научного центра РАН, Министерства образования и науки РФ, программ FP7 SOBONA и FUNPROB.

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

Список литературы

- [1] А.И. Екимов, А.А. Онущенко. Письма ЖЭТФ, **34** (6), 363 (1981).
- [2] G.E. Cirlin, G.M. Guryanov, A.O. Golubok, S.Ya. Tipissey, N.N. Ledentsov, P.S. Kor'ev, M. Grundmann, D. Bimberg. Appl. Phys. Lett., **67**, 97 (1995).
- [3] P.M. Petroff, S.P. Denbaars. Superlat. Microstr., **15**, 15 (1994).

- [4] G.E. Cirlin, V.N. Petrov, A.O. Golubok, S.Ya. Tipissev, V.G. Dubrovskii, G.M. Guryanov, N.N. Ledentsov, D. Bimberg. *Surf. Sci.*, **377–379**, 895 (1997).
- [5] G.E. Cirlin, V.G. Dubrovskii, V.N. Petrov, N.K. Polyakov, N.P. Korneeva, V.N. Demidov, A.O. Golubok, S.A. Masalov, D.V. Kurochkin, O.M. Gorbenko, N.I. Komyak, V.M. Ustinov, A.Yu. Egorov, A.R. Kovsh, M.V. Maximov, A.F. Tsatsul'nikov, B.V. Volovik, A.E. Zhukov, P.S. Kop'ev, Zh.I. Alferov, N.N. Ledentsov, M. Grundmann, D. Bimberg. *Semicond. Sci. Technol.* IOP Published Ltd. UK, **13**, 1262 (1998).
- [6] B.O. Dabbousi, J. Rodriguez-Viejo, F.V. Mikulec, J.R. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, K.F. Jensen, M.G. Bawendi. *J. Phys. Chem. B*, **101**, 9463 (1997).
- [7] G.W. Walker, V.C. Sundar, C.M. Rudzinski, A.W. Wun, M.G. Bawendi, D.G. Nocera. *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 17 (2003).
- [8] C.B. Murray, C.R. Kagan. *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **30**, 545 (2000).
- [9] D. Valerini, A. Creti, M. Lomascolo, L. Manna, R. Cingolani, M. Anni. *Phys. Rev. B*, **71**, 235 409 (2005).
- [10] A.O. Orlova, Y.A. Gromova, A.V. Savelyeva, V.G. Maslov, M.V. Artemyev, A. Prudnikau, A.V. Fedorov, A.V. Baranov. *Nanotechnology*, **22**, 455 201 (2011).
- [11] Г.И. Целиков, В.Ю. Тимошенко, Ю. Пленге, Э. Зюль, А.М. Шаталова, Г.А. Шандрюк, А.С. Меркалов, Р.В. Тальрозе. *ФТП*, **47** (5), 633 (2013).
- [12] V.I. Klimov. *Los Alamos Sci.*, **28**, 214 (2003).
- [13] S. Coe, W-K. Woo, M. Bawendi, V. Bulovich. *Nature*, **420**, 800 (2002).
- [14] C.A. Leatherdale, C.R. Kagan, N.Y. Morgan, S.A. Empedocles, M.A. Kastner, M.G. Bawendi. *Phys. Rev. B*, **62** (4), 2669 (2000).
- [15] D. Talapin, C. Murray. *Science*, **310**, 86 (2005).
- [16] I.L. Medintz, H.T. Uyeda, E.R. Goldman, H. Mattuossi. *Nature Materials*, **4**, 435 (2005).
- [17] В.А. Олейников, А.В. Суханова, И.Р. Набиев. *Росс. нанотехнологии*, **1–2**, 160 (2007).
- [18] Bishnu P. Khanal, Anshu Pandey, Liang Li, Qiangli Lin, Wan Ki Bae, Hongmei Luo, V.I. Klimov, Jeffrey M. Pietryga. *ACS Nano*, **6** (5), 3832 (2012).
- [19] G.E. Cirlin, V.G. Dubrovskii, Yu.B. Samsonenko, A.D. Bouravleuv, K. Durose, Y.Y. Proskuryakov, Budhikar Mendes, L. Bowen, M.A. Kaliteevski, R.A. Abram, Dagou Zeze. *Phys. Rev. B*, **82**, 035 302 (2010).
- [20] D. Valerini, A. Creti, M. Lomascolo. *Phys. Rev. B*, **71**, 335 409 (2005).
- [21] A. Antipov, M. Bell, M. Yasar, V. Mitin, W. Scharmach, M. Swihart, A. Verevkin, A. Sergeev. *Nano Express*, **6**, 142 (2011).
- [22] D.E. Cooper, J. Vajaj, P.R. Newman. *J. Cryst. Growth*, **86**, 544 (1988).
- [23] С.В. Карпов, С.В. Микушев. *ФТТ*, **52** (8), 1627 (2010).

Редактор Т.А. Полянская

Composite system based on CdSe/ZnS quantum dots and GaAs nanowires

A.I. Khrebtov*⁺, V.G. Talalaev^{•≠^}, P. Werner[^], V.V. Danilov^{+∇}, M.V. Artemyev[†], B.V. Novikov^{•≠}, I.V. Shtrom^{*•}, A.S. Panfutova⁺, G.E.Cirlin1^{*•■▲}

* St. Petersburg Academic University —
Nanotechnology Research and Education Centre
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia
+ Vavilov State Optical Institute,
199034 St. Petersburg, Russia
• Fock Institute of Physics,
St. Petersburg State University,
198504 Petrodvorets, Russia
≠ Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg,
ZIK SiLi-nano,
06120 Halle (Saale), Germany
^ Max-Planck-Institut für Mikrostukturphysik,
06120 Halle (Saale), Germany
∇ Peterburg State Transport University,
190031 St. Petersburg, Russia
† Institute for Physico-chemical Problems,
Belarusian State University,
220080 Minsk, Belarus
■ Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia
▲ Institute for Analytical Instrumentation,
Russian Academy of Sciences,
190103 St. Petersburg, Russia

Abstract We have demonstrated the possibility to create a composite system based on CdSe/ZnS colloidal quantum dots (QD) and GaAs nanowires (NW). The developed surface of NW array promote to retention of QD and increasing of their surface the density. This combined system is investigated by means different microscopy techniques (structural properties) and optical spectroscopy (emission properties). The temperature quenching of PL from QDs was negligible. in the whole temperature range 10–295 K. Impact of the surface states in the energy relaxation and the role exciton states in the radiative recombination in QDs is discussed.