

Люминесценция квантовых точек CdSe/ZnS, инфильтрованных в опаловую матрицу

© А.Н. Грузинцев[¶], Г.А. Емельченко⁺, В.М. Масалов⁺, Е.Е. Якимов,
К. Бартоу (C. Barthou)*, А. Мэтр (A. Maitre)*

Институт проблем технологии микроэлектроники Российской академии наук,
142432 Черноголовка, Россия

⁺ Институт физики твердого тела Российской академии наук,
142432 Черноголовка, Россия

* Институт нанонауки, Париж, Франция (Institut des NanoSciences, Paris, France)

(Получена 4 февраля 2008 г. Принята к печати 15 февраля 2008 г.)

Исследовано влияние стоп-зоны фотонного кристалла — искусственного SiO₂-опала с внедренными квантовыми точками CdSe/ZnS — на его люминесценцию в видимой области спектра. Показано, что положение фотонной стоп-зоны в спектрах люминесценции и отражения инфильтрованного опала зависит от диаметра его наночастиц и угла регистрации сигнала. Определены оптимальные условия внедрения квантовых точек CdSe/ZnS в опаловую матрицу из раствора. Обнаружено уменьшение интенсивности свечения и увеличение времени затухания люминесценции наноконструкций опал—CdSe/ZnS в направлениях пространства, для которых спектральное положение стоп-зоны и максимума люминесценции квантовых точек совпадало.

PACS: 78.55.Et, 78.66.Sq, 78.67.Hc, 81.07.Bc

1. Введение

Фотонные кристаллы (ФК) представляют собой периодические структуры с модуляцией диэлектрической проницаемости, период которой сравним с длиной волны света. Активный интерес к ФК обусловлен возможностью контролировать распространение и излучение света в них благодаря наличию фотонной стоп-зоны [1–3]. Искусственные опалы занимают особое место среди трехмерных ФК. Кубическая гранецентрированная кристаллическая решетка опала сформирована из плотно упакованных наночастиц аморфной двуокиси кремния. При этом поры между сферами легко можно заполнить различными полупроводниковыми материалами, изменяя тем самым положение стоп-зоны и излучательные свойства ФК. В работе [4] разработана технология инфильтрации оксида цинка в трехмерную опаловую решетку методом химического осаждения из раствора, получены образцы композитов ZnO—опал с преимущественной люминесценцией при комнатной температуре ($T = 300$ К) в ультрафиолетовой области спектра.

Полупроводниковые квантовые точки (QDs) являются уникальной оптической усиливающей средой, длина волны люминесценции которой зависит от размера QDs. Это дает возможность подстраивать длину волны люминесценции QDs к положению стоп-зоны ФК. Таким образом, возможно организовать лазерный резонатор с трехмерной распределенной обратной связью. В работах [5,6] QDs CdSe и CdS в оболочке ZnS наносились на поверхность стеклянного микрошара и была получена лазерная генерация в видимой области света при комнатной температуре. При этом диаметр

микрошара был достаточно большим, 10 мкм, и режим лазерной генерации на шепчущих модах сферы был многомодовым. Использование опала с малым диаметром плотно упакованных шаров, от 200 до 400 нм, позволило бы получить одномодовую генерацию света сразу на ансамбле наночастиц. Поэтому суммарная яркость свечения, пропорциональная объему опала, могла бы быть очень большой. Однако здесь возникает проблема внедрения в нанопоры опаловой матрицы достаточного количества полупроводниковых квантовых точек. Если осуществлять реакцию синтеза QDs непосредственно в порах [4], то процесс должен быть низкотемпературным для уменьшения взаимодействия полупроводника с диоксидом кремния. Гораздо проще попробовать ввести уже готовые QDs в матрицу опала, например, из раствора.

В данной работе готовый раствор в толуоле полупроводниковых квантовых точек CdSe/ZnS использовался для внедрения QDs в матрицу искусственного опала с разным диаметром наночастиц. После инфильтрации раствора толуол быстро испарялся, а QDs оставались в порах или на поверхности фотонного кристалла. Цель настоящей работы — оптическими методами фотолюминесценции (ФЛ) и отражения подробно изучить спектральные характеристики полупроводниковых квантовых точек CdSe/ZnS, инфильтрованных в искусственный опал, а также определить влияние размера наночастиц опала и его фотонной стоп-зоны на спектр свечения QDs.

2. Эксперимент

В данной статье использованы искусственные опалы из шаров диоксида кремния, полученные методом седиментации из раствора. Монодисперсный раствор шаров

[¶] E-mail: gran@ipmt-hpm.ac.ru
Fax: (495)9628047

диоксида кремния был получен при гидролизе тетраэтил ортосиликата (tetraethyl orthosilicate, TEOS) в этаноле в присутствии гидроксида аммония [7]. Размер и однородность синтезированных шаров определялась концентрацией аммония, воды и TEOS. Используя этот метод, можно синтезировать шары с диаметрами в диапазоне от 10 до 1300 нм. Стандартное отклонение диаметров шаров в растворе от среднего значения было $\sim 5\%$. В нашем случае монокристаллы опала образовывались за несколько дней кристаллизации в растворе из шаров диоксида кремния диаметром около 230 и 350 нм. Затем образцы опала сушились при температуре 150°C и отжигались на воздухе при 600°C в течение 5 ч. Отжиг необходим для полного удаления из опала органических компонентов раствора. При использовании данного метода нам удавалось получать объемные монокристаллы искусственных опалов с характерными размерами $5 \times 4 \times 2$ мм, с наибольшей естественной гранью ориентации (111). Внедрение полупроводниковых квантовых точек CdSe/ZnS (фирмы „Evident Technologies“, USA) из раствора толуола с концентрацией 1.3 мг/мл в опал происходило двумя способами. В первом случае (метод spin-coating) на вращающуюся со скоростью 3000 об/мин плоскую поверхность опала капался раствор QDs. Раствор однородно растекался по всей поверхности и высыхал, образуя однородный красный цвет опала. Во втором случае (метод инфильтрации) монокристалл опала опускался в раствор QDs на некоторое время (от 0.5 до 5 ч), после чего вынимался и сушился на воздухе в течение суток.

Спектры люминесценции регистрировались при возбуждении азотным лазером (ЛГИ-505) с длиной волны излучения 337.1 нм. Фотолюминесценция образца собиралась по нормали или под углом к поверхности опала оптическим волноводом и анализировалась с помощью двойного монохроматора МДР-6 и фотоумножителя ФЭУ-106. Исследованные искусственные опалы имели интенсивную люминесценцию в видимой области спектра. Для изучения влияния упорядоченности наносфер (фотонной стоп-зоны) на спектр свечения исследовалась естественная монокристаллическая сторона опалов, полученная после роста. Также было проведено изучение спектров отражения опалов в зависимости от угла падения света. В этом случае в качестве источника непрерывного видимого спектра использовалась лампа накаливания „Narva-100“. Измерения спектров проводились при комнатной температуре ($T = 300$ К). Спектральное разрешение во всех измерениях было не хуже 0.1 нм.

3. Результаты и обсуждение

Свет, проникая внутрь фотонного кристалла — опала, испытывает брэгговское отражение от плоскостей плотной упаковки наночастиц, и максимум отражения

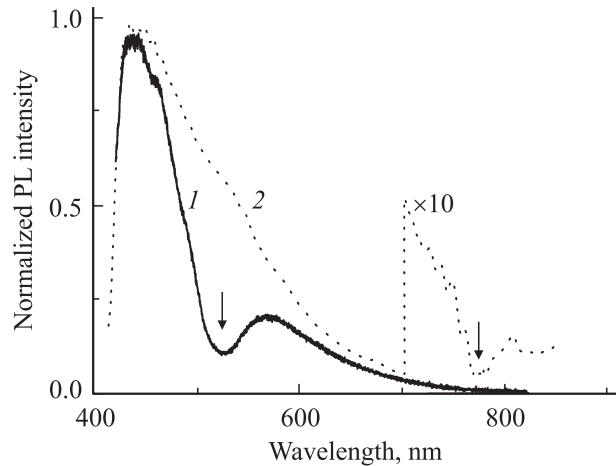


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции (PL) искусственного опала с диаметром шаров 230 (1) и 350 нм (2). $T = 300$ К.

(стоп-зоны) расположен на длине волны

$$\lambda_{\max} = 2\sqrt{\frac{2}{3}}D\sqrt{n^2 - \sin^2\varphi}, \quad (1)$$

где D — диаметр шаров, n — усредненный показатель преломления, φ — угол падения света по отношению к нормали. В работе [8] было показано, что на данной длине волны находится минимум собственной люминесценции опала. В начале мы исследовали спектры собственного свечения опалов с диаметрами шаров 230 и 350 нм при возбуждении излучением азотного лазера до внедрения полупроводниковых QDs (рис. 1). Они имеют характерный максимум в синей области при 440 нм. Если измерять спектры ФЛ по нормали к естественной грани опалов, то видны характерные провалы при 512 нм для диаметра шаров 230 нм и при 772 нм для диаметра шаров 350 нм (кривые 1 и 2 соответственно). Эти минимумы свечения обусловлены стоп-зонами ФК и хорошо совпадают с вычислениями по формуле (1) для нормального падения света, $\varphi = 0$, и значения усредненного показателя преломления $n = 1.36$. Средний показатель преломления для плотно упакованной структуры опала может быть оценен с учетом объемных долей заполнения 0.74 для шаров и 0.26 для пор по формуле

$$n = \sqrt{0.74\varepsilon_{\text{sphere}} + 0.26\varepsilon_{\text{air}}} \approx 1.39, \quad (2)$$

где для шаров бралось значение диэлектрической проницаемости $\varepsilon_{\text{sphere}} = (1.5)^2$, типичное для стекол, для пор $\varepsilon_{\text{air}} = 1$.

Остановимся более подробно на оптимальном методе внедрения из раствора полупроводниковых QDs в опал. На рис. 2 приведены спектры ФЛ нанокмозитов опал–CdSe/ZnS(QDs), полученных разными способами. Видно, что нанесение методом spin-coating дает, кроме оранжевой полосы ФЛ QDs с максимумом при 580 нм, еще и интенсивное собственное синее свечение опала при 440 нм (кривая 1). При инфильтрации QDs в опал

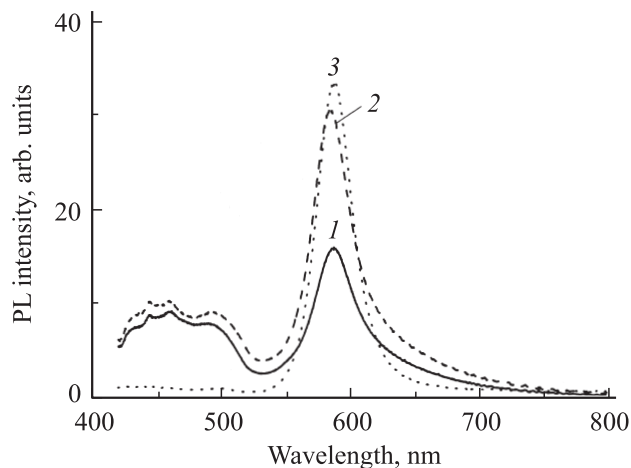


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции (PL) наноконпози- тов опал–CdSe/ZnS(QDs) с диаметром шаров 230 нм при внедрении квантовых точек разными методами: 1 — метод spin-coating; 2 — помещение опала в раствор QDs на 1.5 ч, 3 — помещение опала в раствор QDs на 3 ч. $T = 300$ К.

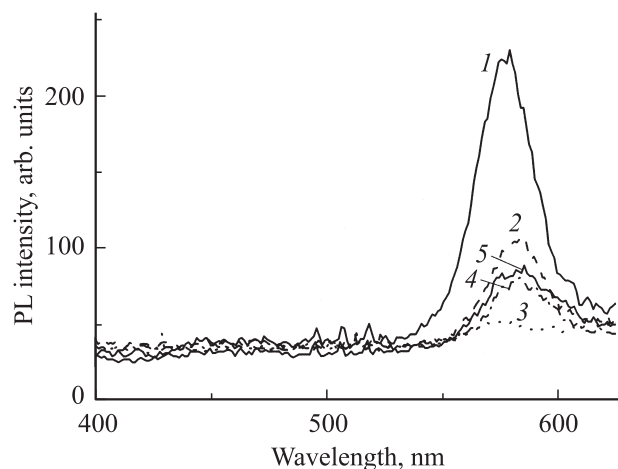


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции (PL) наноконпози- тов опал–CdSe/ZnS(QDs) с диаметром шаров 350 нм при реги- страции под различным углом φ к нормали: 1 — 0° , 2 — 50° , 3 — 60° , 4 — 70° , 5 — 80° . $T = 300$ К.

из раствора в течение 1.5 ч интенсивность оранжевого свечения возрастает, но собственное свечение опала еще остается (рис. 2, кривая 2). Только увеличение времени инфильтрации в растворе до 3 ч приводит к преобладанию в спектре люминесценции QDs с максимумом при 580 нм (кривая 3). Поэтому в дальнейшем мы осуществляли внедрение квантовых точек CdSe/ZnS в опаловую матрицу методом инфильтрации в течение 3 ч. В этом случае происходило проникновение QDs внутрь опала на глубину, большую глубины поглощения возбуждающего света. Однако их общая концентрация была не столь велика, чтобы изменить средний показатель преломления опала и положение стоп-зоны.

Интересно изучить влияние стоп-зоны ФК опала на люминесценцию инфильтрованных квантовых то-

чек CdSe/ZnS. Для этого мы брали наноконпози- ты опал–CdSe/ZnS(QDs) с размером наночастиц 350 нм и смотрели зависимость сигнала ФЛ от угла регистрации (рис. 3). Дело в том, что положение стоп-зоны сдвигается, согласно формуле (1), в коротковолновую область с увеличением φ — угла падения света по отношению к нормали. Для некоторого угла φ линия свечения QDs попадает в стоп-зону и ее интенсивность должна резко падать. На рис. 3 минимум интенсивности ФЛ соответствует углу регистрации 60° (кривая 3). С увеличением угла φ интенсивность свечения QDs опять возрастает. Для определения положения стоп-зоны ФК для разных углов падения были проведены измерения спектров отражения наноконпози- та (рис. 4). Хорошо видно, что как раз для угла падения света $\varphi = 60^\circ$ (кривая 5) максимум отражения (или фотонной стоп-зоны) опала находится на длине волны излучения квантовых точек 580 нм. Полученные зависимости интенсивностей ФЛ наноконпози- тов опал–CdSe/ZnS(QDs) с размером наночастиц 350 и 230 нм от угла регистрации приведены на рис. 5 в виде кривых 1 и 2 соответственно. При этом, если на кривой 1 имеется явный минимум для угла 60° , то кривая 2 представляет собой плавно спадающую по косинусу кривую. Чтобы понять различное поведение этих зависимостей для наноконпози- тов с разным диаметром наночастиц, обратимся к кривым 3 и 4 на рис. 5. Здесь приведены теоретические положения максимума стоп-зоны опаловых матриц с диаметрами шаров 350 и 230 нм, рассчитанные по формуле (1). Видно, что излучение CdSe/ZnS(QDs) с максимумом при 580 нм (кривая 5 на рис. 5) вообще не попадает в стоп-зону фотонного кристалла с диаметром шаров 230 нм ни при каких углах регистрации (кривая 4). Зато для большего диаметра шаров (кривая 3) имеется пересечение стоп-зоны и максимума ФЛ для угла 63° . Из-за отсут-

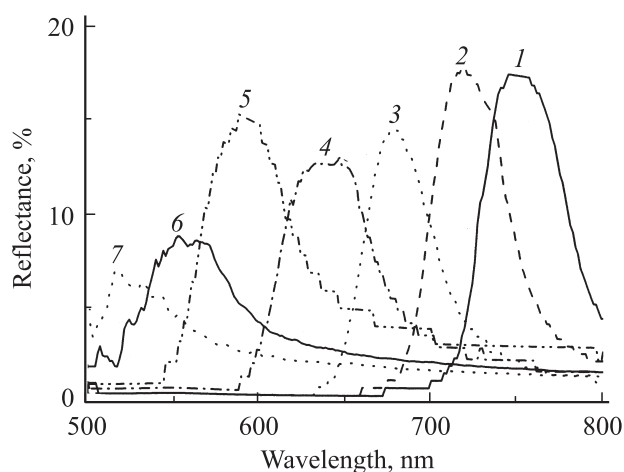


Рис. 4. Спектры отражения наноконпози- тов опал–CdSe/ZnS(QDs) с диаметром шаров 350 нм при реги- страции под различным углом φ к нормали: 1 — 20° , 2 — 30° , 3 — 40° , 4 — 50° , 5 — 60° , 6 — 70° , 7 — 80° . $T = 300$ К.

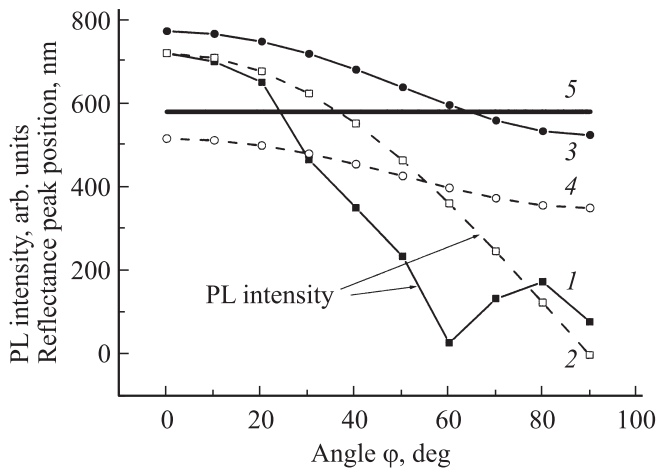


Рис. 5. Зависимости интенсивности максимума свечения (PL) при 580 нм нанокompозитов опал–CdSe/ZnS(QDs) с диаметром шаров 350 нм (1) и 230 нм (2), а также теоретические зависимости положения максимума отражения опалов с диаметром шаров 350 нм (3) и 230 нм (4) от угла регистрации φ по отношению к нормали. 5 — положение максимума свечения QDs CdSe/ZnS. $T = 300$ К.

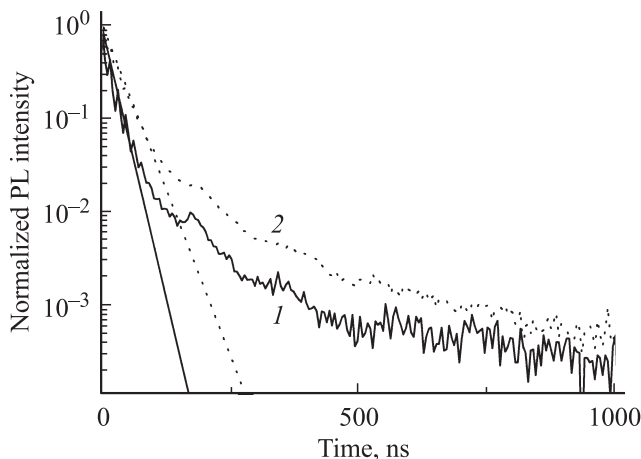


Рис. 6. Кривые затухания фотолюминесценции (PL) нанокompозитов опал–CdSe/ZnS(QDs) с диаметром шаров 350 нм при регистрации на длине волны 580 нм под различным углом φ к нормали: 1 — 0° , 2 — 60° . $T = 300$ К.

ствия в стоп-зоне необходимых фотонных состояний с длиной волны 580 нм происходит уменьшение вероятности испускания света полупроводниковыми квантовыми точками CdSe/ZnS в данном направлении пространства.

Поскольку исследованные квантовые точки имели внешний квантовый выход люминесценции на длине волны 580 нм более 90%, изменение вероятности спонтанной люминесценции в стоп-зоне нанокompозитов должно проявляться в изменении времени затухания ФЛ при импульсном возбуждении. На рис. 6 приведены кривые затухания люминесценции на длине волны 580 нм, измеренные для нанокompозитов опал–CdSe/ZnS(QDs) с размером наночастиц 350 нм вне и внутри стоп-зоны

фотонного кристалла (кривые 1 и 2 соответственно). Можно выделить на кривых затухания участки быстрого и медленного спада интенсивности ФЛ. При этом, если постоянная времени медленного затухания одна и та же (~ 1000 нс) для разных углов регистрации φ , то постоянная времени быстрого затухания равна 22 нс для $\varphi = 0$ (кривая 1) и 39 нс для $\varphi = 60^\circ$ (кривая 2). Следовательно, при совпадении максимума свечения QDs со стоп-зоной фотонного кристалла происходит увеличение времени жизни возбужденного состояния квантовых точек. Отметим, что для нанокompозита с диаметром шаров 230 нм увеличение постоянной времени затухания люминесценции не происходило ни для какого угла регистрации.

4. Заключение

Таким образом, были разработаны методы эффективного внедрения полупроводниковых QDs CdSe/ZnS в опаловую матрицу при инфильтрации из раствора. Полученные нанокompозиты — фотонные кристаллы — обладали интенсивной люминесценцией с длиной волны 580 нм, характерной для квантовых точек. Представленные результаты исследования спектров люминесценции трехмерных фотонных кристаллов из нанокompозитов опал–CdSe/ZnS(QDs) позволили определить влияние на их люминесцентные свойства фотонной стоп-зоны. Если в спектрах отражения запрещение на распространение света некоторых длин волн в фотонном кристалле (стоп-зона) проявляется в виде максимумов отражения, то в люминесценции, напротив, возникают провалы. Полупроводниковые квантовые точки не могут излучать свет данных длин волн в определенных направлениях. Уменьшение интенсивности свечения нанокompозитов происходило в направлениях, для которых спектральное положение стоп-зоны и максимума люминесценции QDs совпадало.

Исследование времени затухания ФЛ нанокompозитов опал–CdSe/ZnS(QDs) позволило детектировать увеличение времени излучательной рекомбинации полупроводниковых квантовых точек при попадании их характерного свечения в стоп-зону фотонного кристалла. Полученные выше данные о спектрах люминесценции и энергетического положения стоп-зоны нанокompозитов в зависимости от угла выхода излучения также можно использовать для создания лазеров с распределенной обратной трехмерной связью и лазеров на полупроводниковых квантовых точках. При внедрении в опал полупроводниковых материалов последние располагаются в порах опала на поверхности наночастиц и могут усиливать свет с энергией фотона, соответствующей энергии края стоп-зоны для данного направления.

Данная работа была выполнена при финансовой поддержке программы РАН „Квантовые вычисления“ и грантов РФФИ (№ 07-02-90000, 08-02-00187 и 07-02-92176).

Список литературы

- [1] X. Wu, A. Yamilov, X. Liu, S. Li, V.P. David, R. Chang, H. Cao. Appl. Phys. Lett., **85**, 3657 (2004).
- [2] M. Scharrer, A. Yamilov, X. Wu, H. Cao, R. Chang. Appl. Phys. Lett., **88**, 2011 031 (2006).
- [3] P.D. Garcia, C. Lopez. Appl. Phys. Lett., **99**, 0461 021 (2006).
- [4] Г.А. Емельченко, А.Н. Грузинцев, М.Н. Ковальчук, В.М. Масалов, Э.Н. Самаров, Е.Е. Якимов, С. Barthou. ФТП, **39**, 1375 (2005).
- [5] H.J. Eisler, V.C. Sundar, M.G. Bawendi, M. Walsh, H.I. Smith, V.I. Klimov. Appl. Phys. Lett., **80**, 4614 (2002).
- [6] Y. Chan, J.S. Steckel, P.T. Snee, J.M. Caruge, J.M. Hodgkiss. Appl. Phys. Lett., **86**, 073 102 (2005).
- [7] В.М. Масалов, Э.Н. Самаров, Г.И. Волкодав, Г.А. Емельченко, А.В. Баженов, С.И. Божко, И.А. Карпов, А.Н. Грузинцев, Е.Е. Якимов. ФТП, **38**, 884 (2004).
- [8] А.Н. Грузинцев, Г.А. Емельченко, В.М. Масалов, М. Ромanelли, К. Барту, П. Беналлул, А. Мэтр. Неорг. матер., **44**, 203 (2008).

Редактор Л.В. Шаронова

Luminescence of the CdSe/ZnS quantum dots infiltrated in opal matrix

A.N. Gruzintsev, G.A. Emelchenko⁺, V.M. Masalov⁺, E.E. Yakimov, C. Barthou, A. Maitre**

Institute of Microelectronics Technology Problems,
Russian Academy of Sciences,
142432 Chernogolovka, Russia

⁺ Institute of Solid State Physics,
Russian Academy of Sciences,
142432 Chernogolovka, Russia

* Institut des NanoSciences,
75252 Paris Cedex 05, France

Abstract The influence of the photonic band gap of the photonic crystal — synthetic SiO₂ opal with the introduced CdSe/ZnS quantum dots — on the visible luminescence was investigated. It was shown, that the photonic band gap position in the luminescence and reflectance spectra of the infiltrated opal depends on the diameter of silica nanospheres and on the signal registration angle. The optimal conditions of the CdSe/ZnS quantum dots infiltration in opal matrix from solution were determined. The decrease of the emission intensity and increase of the luminescence decay time of the opal–CdSe/ZnS nanocomposites were detected in the space directions, for which the spectral positions of the photonic band gap and of the quantum dots luminescence maximum were the same.