

## ФИЗИКА

УДК 535.373.4:661.8...552

Л. И. ГУРИНОВИЧ<sup>1</sup>, академик С. В. ГАПОНЕНКО<sup>1</sup>, М. В. АРТЕМЬЕВ<sup>2</sup>, А. В. ПРУДНИКОВ<sup>2</sup>**ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ С 1-, 2- И 3-МЕРНЫМ ПРОСТРАНСТВЕННЫМ ОГРАНИЧЕНИЕМ, ПОМЕЩЁННЫХ ВО ВНЕШНЕЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ ПОЛЕ**<sup>1</sup>Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, Минск<sup>2</sup>НИИ физико-химических проблем БГУ, Минск

Поступило 17.03.2015

**Введение.** Экспериментальное исследование влияния внешнего электрического поля на фотолюминесценцию (ФЛ) полупроводниковых квантоворазмерных нанокристаллов [1] представляет интерес по следующим причинам. Во-первых, изучение механизмов генерации и рекомбинации электрон-дырочных пар при сильном пространственном ограничении движения зарядов позволяет выявить фундаментальные свойства электронной подсистемы нанокристаллов, которые могут быть обусловлены действием внешних электрических полей. Квантоворазмерные эффекты в статических полях интенсивно исследуются на протяжении последних десятилетий и интерес к ним не ослабевает. Во-вторых, в ряде работ убедительно показано, что полупроводниковые нанокристаллы являются превосходными кандидатами для разработки новых перспективных оптоэлектронных устройств, таких как электрооптические модуляторы [2], оптические переключатели [3], фильтры и конверторы [4]. Это также является мотивацией для более глубокого изучения квантоворазмерного эффекта Штарка [5] в полупроводниковых квантовых точках.

Исследование электрооптического отклика в спектрах поглощения квантоворазмерных нанокристаллов селенида кадмия показало, что изменение экситонного поглощения зависит не только от напряжённости внешнего электрического поля, но и от пространственной геометрии потенциального ящика, образуемого нанокристаллом для свободных носителей заряда, генерируемых при поглощении кванта света [6]. В квантоворазмерных наноструктурах, обладающих протяжённой формой (наностержни, нанопластины), возникает дополнительная возможность пространственного разделения электронов и дырок потенциалом внешнего поля, что создаёт условия для усиления электрооптического отклика. С фундаментальной точки зрения исследование фотолюминесценции таких структур открывает возможность для более детального понимания физического механизма взаимодействия электронов и дырок в структурах с 1-, 2- и 3-мерным пространственным ограничением. Первоначальные исследования проводились на планарных структурах в поперечном электрическом поле для ограниченного диапазона материалов и только в слабых полях [7]. Успехи современной коллоидной химии позволяют синтезировать нанокристаллы различного размера и формы (сферические, плоские, нитевидные), а также нанокристаллы типа «ядро–оболочка» [8; 9]. В отличие от нанокристаллов, выращенных методами молекулярно-лучевой эпитаксии, для синтеза коллоидных нанокристаллов не требуются твёрдотельные подложки, они могут синтезироваться в больших количествах, обладают более высоким квантовым выходом люминесценции и достаточно высокой фотостабильностью [10]. Внедрение таких нанокристаллов в тонкие полимерные диэлектрические плёнки позволяет использовать сильные внешние электрические поля, достигающие значений более 250 кВ/см [11–13].

Цель работы – сравнительное исследование явления тушения внешним электрическим полем фотолюминесценции полупроводниковых квантоворазмерных наночастиц соединений  $A^{II}B^{VI}$  с различным типом пространственного ограничения движения зарядов в них.

**Материалы и методы исследования.** В данной работе исследовались нанокристаллы селенида кадмия трёх различных типов: квантоворазмерные наночастицы сферической формы (квантовые точки), наностержни малого сечения и тонкие нанопластины с четырьмя слоями молекул CdSe. Основным условием выбора параметров наночастиц являлось наличие в них сильного пространственного ограничения для зарядов в одном или более пространственных направлениях. Монодисперсные квантовые точки селенида кадмия с высоким квантовым выходом фотолюминесценции были синтезированы по процедуре, опубликованной в [14], имели средний размер частиц  $a_{\text{ср}} = 4$  нм и характеризовались экситонным пиком поглощения вблизи 610 нм. Наностержни со средними размерами  $4 \times 25$  нм были синтезированы по процедуре, описанной в [15]. Наностержни и квантовые точки были помещены в тонкоплёночную диэлектрическую матрицу на основе полиметилметакрилата (ПММА) толщиной порядка 20 мкм. Экситонный пик в спектрах поглощения наностержней имел максимум вблизи 600 нм.

Коллоидные нанопластины CdSe синтезировались по методике, изложенной в [6], имели прямоугольную форму со средними размерами частиц  $25 \times 15 \times 1,2$  нм и характерные экситонные пики в спектре поглощения на длинах волн 462 и 434 нм, формируемые электронными переходами с участием, соответственно, тяжёлых и лёгких дырок. Нанопластины вводились в тонкую прозрачную диэлектрическую плёнку полимера на основе полималеинового ангидрид-альт-октадецена (ПМАО) толщиной  $\sim 40$  мкм, которая затем, также как и плёнки с квантовыми точками и нанопластинами CdSe, была заключена между двумя прозрачными электродами на основе смешанного оксида индия и олова (ITO) на стеклянной подложке. Через слои ITO на исследуемую структуру подавалось внешнее напряжение от стабилизированного источника в диапазоне от 0 до 1000 В. Механическую фиксацию полимерной плёнки с поверхностью ITO обеспечивал тонкий слой эпоксидного клея, который кроме того выполнял дополнительную функцию диэлектрического изолятора между контактами.

Фотолюминесценция квантовых точек и наностержней возбуждалась коротковолновой модой Ar-лазера с длиной волны 488 нм в режиме непрерывной генерации. Для возбуждения ФЛ нанопластин использовался синий нитрид-галлиевый светодиод с длиной волны излучения 404 нм, работающий также в непрерывном режиме. Регистрация спектров ФЛ осуществлялась ПЗС-матрицей, охлаждаемой жидким азотом, и спектрографом с дифракционной решёткой 150 штр/мм в качестве диспергирующего элемента, позволяющего охватить весь требуемый спектральный диапазон за один цикл измерений.

**Результаты и их обсуждение.** Экспериментальное исследование ФЛ нанокристаллов при помещении их в электрическое поле выявило ряд характерных закономерностей. Фотолюминесценция квантовых точек и наностержней селенида кадмия в отсутствие электрического поля характеризуется одиночной неоднородно уширенной полосой (спектральная ширина по полувысоте  $\sim 40$  нм), которая может быть связана как с межзонной рекомбинацией электронов и дырок, так и с участием электронных состояний на дефектах (рис. 1). В спектрах фотолюминесценции нанопластин CdSe на фоне широкой компоненты (ширина полосы  $\sim 80$  нм) наблюдается интенсивный экситонный пик, смещённый в коротковолновую сторону спектра за счёт сильного квантоворазмерного эффекта, возникающего вследствие очень малой толщины нанопластин, намного меньшей боровского радиуса экситона  $a_B$  в селениде кадмия ( $a_B = 5,7$  нм).

Приложение внешнего поля изменяет спектр ФЛ всех трёх типов нанокристаллов. У всех образцов наблюдалось тушение люминесценции, уширение и смещение максимума полос ФЛ в длинноволновую сторону спектра. Однако характер и величина этих изменений у различных нанокристаллов разные. Так, тушение ФЛ в квантовых точках происходит эффективнее, чем в наностержнях и нанопластинах (рис. 2), а спектральное смещение максимума полосы фотолюминесценции в квантовых точках достигает 30 нм при увеличении напряжённости электрического поля  $F$  с 0 до 250 кВ/см (рис. 3). В квантовых точках зависимость от поля описывается квадратичной функцией и полностью соответствует квантоворазмерному эффекту Штарка (QCSE), согласно которому все электронные уровни в квантоворазмерных системах смещаются пропорционально  $F^2$ . В наностержнях и нанопластинах, в которых всегда есть хотя бы одно направление, где квантоворазмерный эффект много слабее (т. е. энергетические уровни ниже, а ФЛ – вероятнее), смещение пропорционально  $F$  и соответствует линейному эффекту Штарка в массивных полупроводниках.

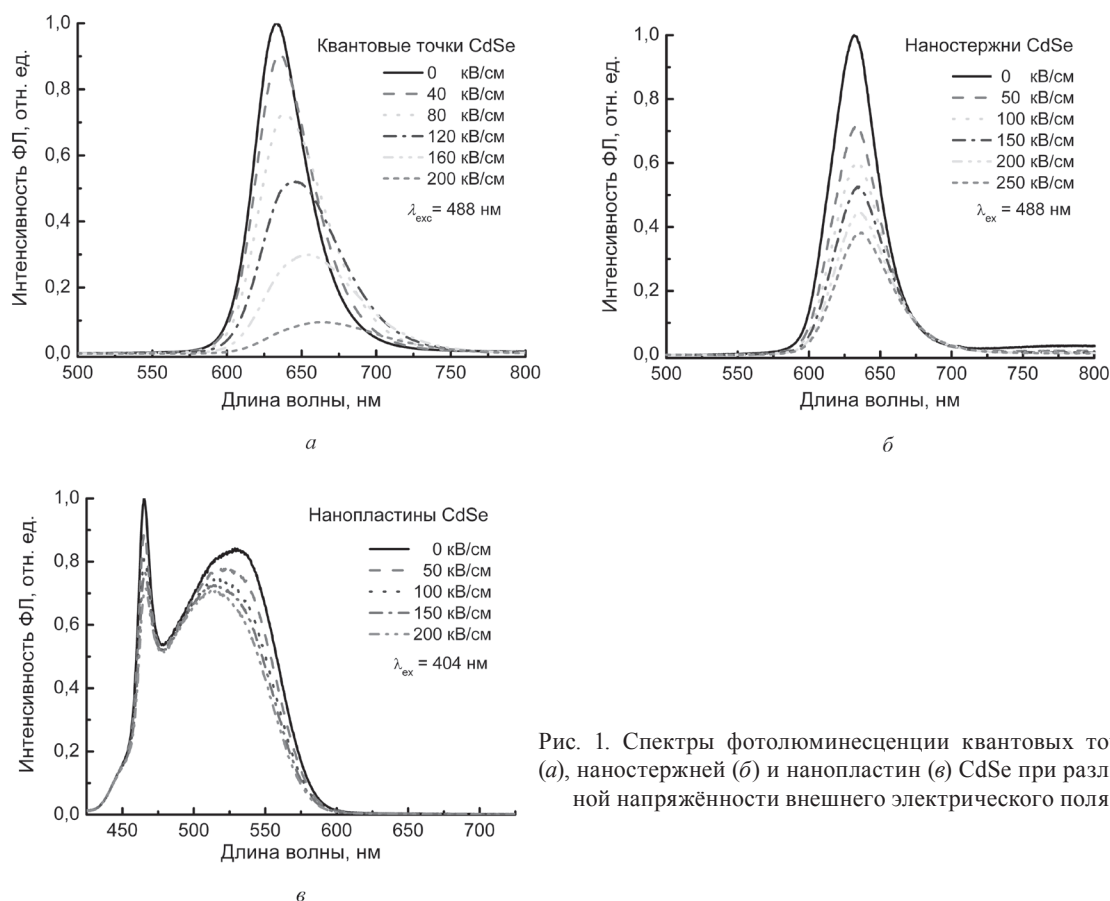


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции квантовых точек (а), наностержней (б) и нанопластин (в) CdSe при различной напряжённости внешнего электрического поля

Изменения, происходящие в длинноволновой компоненте ФЛ нанопластин (530 нм), не относятся ни к квадратичному, ни к линейному эффекту Штарка, поскольку она является неоднородно уширенной полосой, связанной с рекомбинацией зарядов на дефектных (или примесных) энергетических уровнях, возникающих, вероятно, вследствие деформации нанопластин. Об этом свидетельствуют различия в контурах полос при включенном и выключенном полях.

В экспериментах, описанных нами в [13], было установлено, что характер (функциональный вид) зависимости интенсивности полосы ФЛ от напряжённости поля  $I = f(F)$  в квантовых точках CdSe иной ( $I \sim 1 - |F|^2$ ), чем в наностержнях ( $I \sim 1 - \sqrt{|F|}$ ). Эти зависимости устойчиво воспроизводятся в наностержнях с различной топологией поверхности (с оболочкой и без оболочки), в нанокристаллах с разными диэлектрическими матрицами и при возбуждении разными источ-

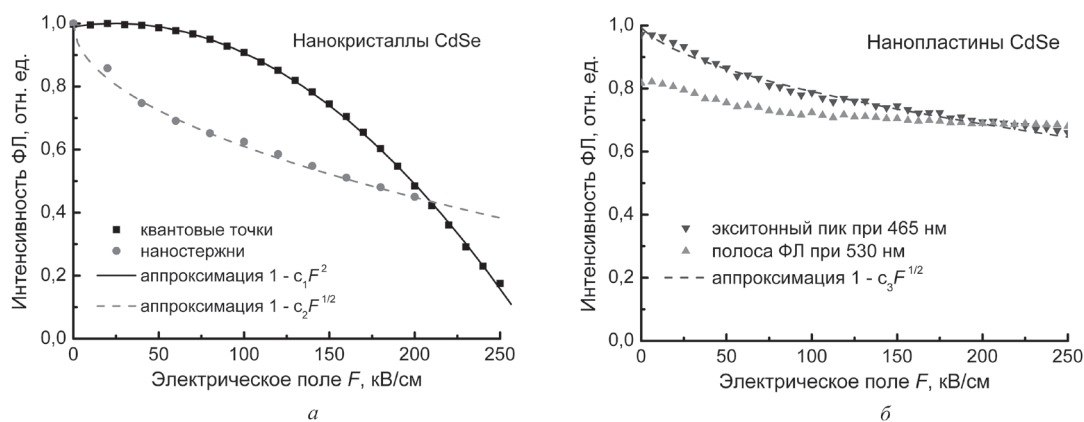


Рис. 2. Изменение интенсивности фотолюминесценции нанокристаллов CdSe: квантовые точки  $a_{cp} = 4$  нм, наностержни  $4 \times 25$  нм (а); нанопластины  $1,2 \times 15 \times 25$  нм (б) во внешнем электрическом поле

никами излучения (когерентными и некогерентными, импульсными и непрерывными). Аналогичные по характеру зависимости присущи также нанопластинам CdSe (рис. 2).

Тушение ФЛ в нанокристаллах может происходить по нескольким каналам. Электроны и дырки, возникающие при поглощении фотона, рекомбинируют либо из собственных нижних возбуждённых состояний, либо через примесные (дефектные) уровни. Приложение электрического поля может вызывать пространственное разделение электрона и дырки, уменьшая вероятность их излучательной рекомбинации. При дальнейшем увеличении напряжённости поля, электрон или дырка могут быть захвачены на поверхностных дефектных и примесных уровнях. В предельном случае происходит ионизация электрон-дырочной пары – электрон или дырка покидают нанокристалл. Основным механизмом, вероятно, следует считать пространственное разделение электрон-дырочных пар с захватом зарядов на поверхностных дефектах или в окружающей матрице. Во внешнем поле электроны приобретают достаточную энергию, чтобы преодолеть потенциальный барьер, возникающий между полупроводником и матрицей, но искривлённый полем. Стандартная квантовомеханическая задача о вероятности прохождения частицы через барьер конечной высоты и треугольной формы (поле деформирует прямоугольный потенциальный ящик) имеет решение в виде функции пропорциональной квадратному корню энергии частицы, но поскольку в электрическом поле энергия зарядов прямо пропорциональна напряжённости поля  $F$ , то статистика разделённых барьером электрон-дырочных пар также будет отражать корневую зависимость от величины поля. Это совпадает с функцией аппроксимации изменения интенсивности ФЛ наностержней и нанопластин:  $I \sim I_0 (1 - c |F|^{1/2})$ , где  $c$  – подгоночный коэффициент.

В квантовых точках с размерами много меньше боровского радиуса экситона ( $a_{\text{ср}} \ll a_B$ ) энергия электронных уровней, а также энергия зарядов в образующихся электрон-дырочных парах, пропорциональна квадрату напряжённости поля  $F$  в силу квантоворазмерного эффекта Штарка. Поскольку квадратичная зависимость наблюдается также и для электрооптического отклика в спектрах поглощения квантовых точек, то результирующий характер тушения ФЛ можно представить в общем виде как квадратичную зависимость от поля:  $I \sim I_0 (1 - c |F|^2)$ .

Помимо различия в характере тушения ФЛ в наночастицах наблюдается также различие в степени тушения. Так, в квантовых точках интенсивность ФЛ в поле напряжённостью 250 кВ/см падает почти на порядок, в то время как в наностержнях на 60 %, а в нанопластинах только на 30 % (для экситонного пика). Хотя наночастицы распределены в матрицах равномерно, ориентация относительно вектора напряжённости внешнего поля случайна. В отличие от квантовых точек, ориентацией которых можно пренебречь, действие поля на наностержни и нанопластины зависит от угла между вектором поля и главной осью наночастицы. Таким образом, число эффективно взаимодействующих с полем наночастиц может снизиться на одну или две трети от общего числа наночастиц в структуре.

Основным фактором, снижающим эффективность тушения ФЛ в наностержнях и нанопластинах, является возможность более свободного пространственного разделения электрон-ды-

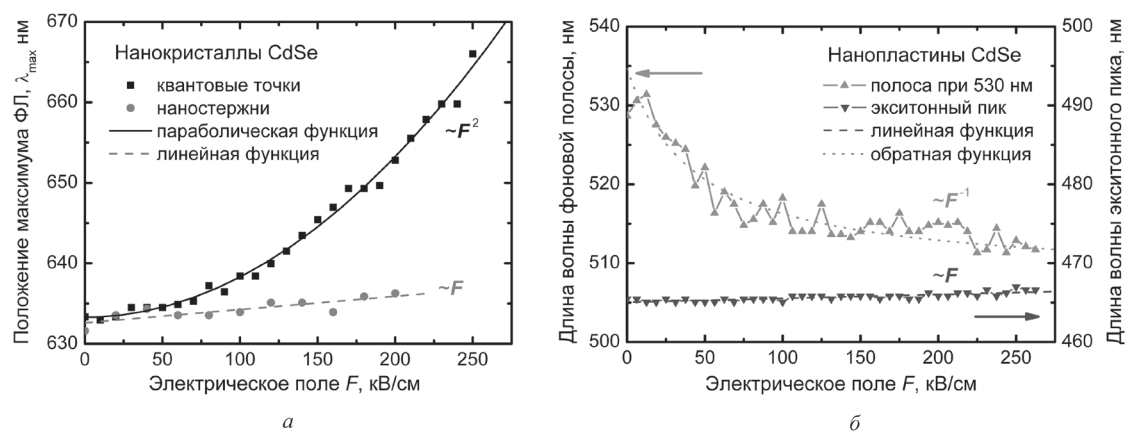


Рис. 3. Смещение пиков ФЛ квантовых точек и наностержней (а) и нанопластин CdSe (б) при изменении напряжённости внешнего электрического поля

рочных пар вдоль латерального размера наночастиц даже при достаточно слабых внешних электрических полях. Другим фактором, влияющим на тушение ФЛ, является более сильный электрооптический отклик в спектрах поглощения нанопластин и наностержней [6] относительно квантовых точек, вследствие которого снижается эффективность взаимодействия электронной подсистемы нанокристаллов с возбуждающим излучением.

**Заключение.** На основании экспериментального исследования электрооптических и электрофотолуминесцентных свойств нанокристаллов (квантовых точек, наностержней и нанопластин) полупроводникового соединения селенида кадмия как модельного объекта установлено, что нанопластины обладают максимальной чувствительностью оптического поглощения и минимальной чувствительностью фотолуминесценции к внешнему электрическому полю  $F$  из всех исследованных наноструктур. Интенсивность ФЛ изменяется по закону вида  $-|F|^{1/2}$ , если наночастица не имеет сферической симметрии и её размер превышает боровский радиус экситона  $a_B$  (для полупроводника ядра), или по закону вида  $-|F|^2$ , если наночастица имеет сферическую симметрию и её размер много меньше боровского радиуса. Такая зависимость даёт основание для формулирования гипотезы об ионизационном механизме тушения ФЛ, который возникает вследствие туннелирования возбуждённых электронов (и дырок) через потенциальный барьер нанокристалл/матрица.

Исходя из анализа наблюдаемых в экспериментах закономерностей, можно сделать обобщающий вывод о том, что полупроводниковые наностержни и нанопластины не являются одной из разновидностей квантовых точек, а представляют собой совершенно самостоятельный класс полупроводниковых квантоворазмерных наноструктур со своими специфическими электрооптическими свойствами.

Авторы выражают благодарность канд. физ.-мат. наук А. А. Лютичу, канд. физ.-мат. наук Е. В. Шабуне-Клячковской и научному сотр. С. Я. Прислопскому за участие в подготовке и проведении спектроскопических измерений.

Работа была выполнена при финансовой поддержке ГПНИ «Электроника и фотоника», задание «Электроника и фотоника 2.2.19».

## Литература

1. *Gaponenko S. V.* Introduction to Nanophotonics. Cambridge University Press, New York, USA, 2010.
2. *Cunningham J. E.* // Mater. Sci. Eng. 1999. Vol. 25. P. 155–194.
3. *Ikehara H., Goto T., Kamiya H. et al.* // Opt. Express. 2013. Vol. 21. P. 6377–6390.
4. High-efficient small-aperture light converter. International Application PCT/BY2004/000023 BY, H01L 31/02, 31/18 / S. V. Gaponenko, U. Woggon, M. V. Artemyev, N. V. Gaponenko, L. I. Gurinovich, I. S. Molchan, A. A. Lutch; Institute of Molecular and Atomic Physics of National Academy of Science of Belarus. WO 2006/034561 A1; filing 27.09.2004; publication 06.04.2006 // WIPO, PCT Gazette. 2006. Section I. P. 9336.
5. *Ekimov A. I., Efros A. L., Shubina T. V., Skvortsov A. P.* // J. of Luminescence. 1990. Vol. 46. P. 97–100.
6. *Achtstein A. W., Prudnikau A. V., Ermolenko M. V. et al.* // ACS Nano. 2014. Vol. 8, N 8. P. 7678–7686.
7. *Ullrich B., Wang J. S., Brown G. J.* // AIP Advances. 2012. Vol. 2, Issue 4. P. 042132.
8. *Artemyev M. V., Gurinovich L. I., Stupak A. P., Gaponenko S. V.* // Phys. Status Solidi (B). 2001. Vol. 224, N 1. P. 191–194.
9. *Стенуро В., Суханова А., Артемьев М. и др.* // Оптика и спектроскопия. 2006. Т. 100, № 6. С. 927–935.
10. *Клячковская Е. В., Ващенко С. В., Ступак А. П., Гапоненко С. В.* // Журн. прикл. спектр. 2010. Т. 77, № 5. С. 793–796.
11. *Гуринович Л. И., Лютич А. А., Ступак А. П. и др.* // Физика и техника полупроводников. 2009. Т. 43, вып. 8. С. 1045–1053.
12. *Гуринович Л. И., Лютич А. А., Ступак А. П. и др.* // Журн. прикл. спектр. 2010. Т. 77, № 1. С. 129–135.
13. *Гуринович Л. И., Артемьев М. В., Ступак А. П. и др.* // Журн. прикл. спектр. 2012. Т. 79, № 1. С. 104–113.
14. *Murray C. B., Kagan C. B., Bawendi M. G.* // Annu. Rev. Mater. Sci. 2000. Vol. 30. P. 545–610.
15. *Mokari T., Banin U.* // Chem. Mater. 2003. Vol. 15. P. 3955–3960.

*L. I. GURINOVICH, S. V. GAPONENKO, M. V. ARTEMYEV, A. V. PRUDNIKAU*

*gphms@imaph.bas-net.by*

## PHOTOLUMINESCENCE OF SEMICONDUCTOR NANOCRYSTALS WITH 1D, 2D AND 3D SPATIAL CONFINEMENT UNDER EXTERNAL ELECTRIC FIELD

### Summary

A comparative analysis of photoluminescence quenching of CdSe colloidal quantum dots, nanorods, and nanoplatelets under external electric field has been carry out. Experimentally it has been demonstrated that for the quantum dots the PL quenching is more efficient than in the same nanorods and nanoplatelets. The functional dependence of PL intensity quenching vs. magnitude of electric field has been established and is in good accordance with the probability of charge tunneling under a triangular potential barrier.