

УДК 621.315.592

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК В КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ ПОРИСТЫХ СЛОЯХ

Е.В.Мараева, С.А.Тарасов, И.И.Михайлов, В.А.Мошников, С.Ф.Мусихин, Б.И.Селезнев*, Ю.М.Спивак

THE COLLOIDAL QUANTUM DOTS PHOTOLUMINESCENCE IN SI-CONTAINING POROUS LAYERS

E.V.Maraeva, S.A.Tarasov, I.I.Mikhailov, V.A.Moshnikov, S.F.Musikhin, B.I.Seleznev*, Yu.M.Spivak

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И.Ульянова-Ленина

* *Институт электронных и информационных систем НовГУ, Boris.Seleznev@novsu.ru*

Исследована фотолюминесценция гибридных систем, содержащих квантовые точки сульфида свинца, нанесённые на подложки пористого кремния, окисленного пористого кремния и пористых слоев диоксида олова — оксида кремния. Показано, что структура, размер каналов и состав матрицы оказывают влияние на спектры фотолюминесценции структур.

Ключевые слова: коллоидные квантовые точки, фотолюминесценция, пористые кремнийсодержащие матрицы, сульфид свинца, атомно-силовая микроскопия

We investigated the photoluminescence of hybrid systems containing PbS colloidal quantum dots coated on porous Si substrates, oxidized porous Si substrates, and porous layers based on tin dioxide — silicon dioxide. It is shown that the structure, channel size, and matrix composition influence on the photoluminescence spectra.

Keywords: colloidal quantum dots, photoluminescence, porous Si-containing matrix, lead sulphide, atomic force microscopy

Введение

Существенный прогресс, достигнутый в последние годы в области разработки и улучшения параметров приборов нано- и оптоэлектроники нового поколения, во многом обусловлен применением материалов и структур, в которых проявляются квантово-размерные эффекты. Одними из самых перспективных материалов такого типа являются коллоидные квантовые точки (ККТ) и наночастицы на основе халькогенидов металлов. ККТ обладают высоким квантовым выходом люминесценции, хорошей термической фотостабильностью, а также рядом других преимуществ, обусловленных наличием в них эффектов размерного квантования. Кроме того, при создании подобных наночастиц могут быть использованы сравнительно несложные методики коллоидного синтеза, что снижает стоимость структур и приборов, созданных на их основе. ККТ могут быть использованы при разработке светоизлучающих приборов с оптически или электрическими методами возбуждения, широкополосных фотодетекторов и солнечных батарей, в качестве индикаторов и визуализаторов в медицине и других областях науки и техники.

Для большинства перечисленных применений использование коллоидных квантовых точек, распре-

деленных в жидких носителях, оказывается весьма затруднительным. Поэтому актуальным является исследование и оптимизация методик нанесения коллоидных квантовых точек на подложки различного типа. Особый интерес вызывает использование гибридных систем, в которых в качестве подложки выступает наноструктурированная пористая поверхность. В этом случае возникает гибридная система, в которой при осаждении коллоидных квантовых точек происходит взаимодействие наночастиц с пористой матрицей, сопровождаемое изменением спектров люминесценции и чувствительности, селекцией частиц по размерам и общим увеличением их концентрации. В работе рассмотрены особенности подобного взаимодействия, возникающего при осаждении ККТ халькогенидов металлов на кремнийсодержащие наноструктурированные подложки.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

В работе исследовались системы «коллоидные квантовые точки — пористые матрицы», полученные нанесением раствора коллоидных квантовых точек (ККТ) сульфида свинца (PbS) [1,2] на подложки Si [3,4] и SiO₂ [5] с различной степенью пористости. Для получения желаемого вида пор подложки на основе кремния марки КЭФ-5 (111) обрабатывались методом

электрохимического анодного травления в однокамерной ячейке в электролите на основе водного раствора фтороводорода с добавлением изопропилового спирта. Типичный вид получаемой под поверхностью кремния системы пор представлен на рис.1. Размеры пор в этом случае варьировались в пределах 10-40 нм. На часть образцов коллоидные квантовые точки наносились практически сразу после проведения их травления. Остальные образцы подвергались окислению на воздухе в течение 14 дней, затем на их поверхность осаждались ККТ. Для оценки влияния пористости на свойства ККТ также были исследованы подложки кремния, не подвергнутые травлению.

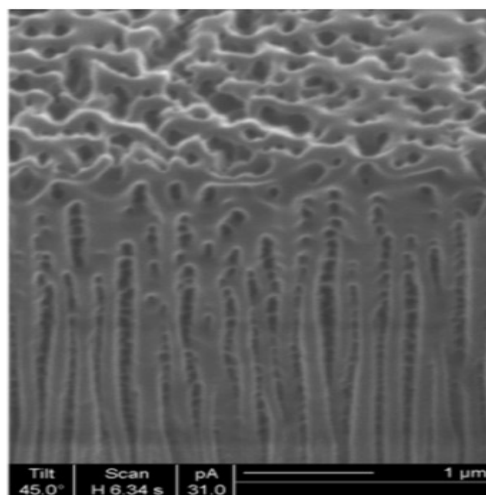


Рис.1. Изображение сечения подложки пористого кремния, полученного методом ионно-электронной спектроскопии

Также на стеклянных подложках методами золь-гель технологии [5] были изготовлены слои SiO_2 — SnO_2 . Слои наносились центрифугированием с последующим отжигом при 600°C в течение 3 минут. Типичное АСМ-изображение однослойной матрицы диоксида олова приведено на рис.2. Видно, что система представляла из себя фрактальную многоуровневую наноструктуру. Размер пор на нижнем уровне составлял 20-40 нм.

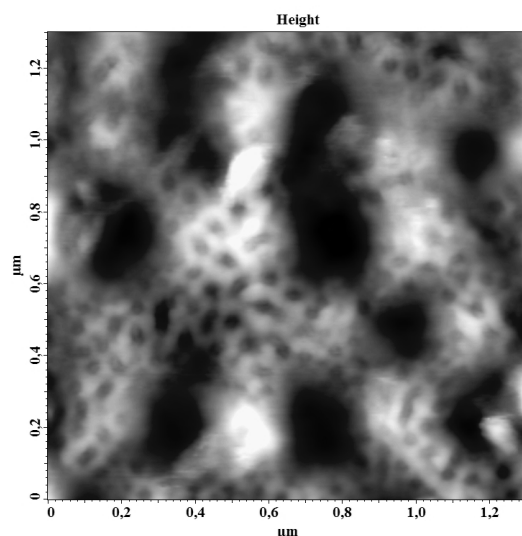


Рис.2. АСМ-изображение однослойной матрицы диоксида олова

Коллоидные квантовые точки наносились на выбранные подложки методом центрифугирования. Чтобы исключить влияние скорости и времени вращения центрифуги на свойства полученных систем, параметры центрифугирования во всех случаях оставались неизменными. Исследования спектров люминесценции проводились с использованием установки, созданной на основе дифракционного двухрешеточного монохроматора высокого разрешения СДЛ-1. В качестве источника стимулирующего излучения применялся твердотельный лазер на основе Nd:YVO_4 с диодной накачкой и удвоением частоты ($\lambda = 532$ нм), а также полупроводниковый лазерный диод с длиной волны излучения $\lambda = 445$ нм. Спектры люминесценции обрабатывались с помощью программы, описанной в [6]. Спектры люминесценции использованных ККТ сульфида свинца в растворах представлены на рис.3. Видно, что для частиц, находящихся в жидких средах, разница в положении максимума спектра излучения превышала 20 нм.

При нанесении ККТ PbS на подложки пористого кремния, окислившегося на воздухе, наблюдается сдвиг максимума в сторону более коротких длин волн (рис.3). Для объяснения этого эффекта следует учитывать не только процесс образования пор на поверхности кремния, но и последующее уменьшение их размера за счет образования оксидного слоя. В результате малого размера возникающих при этом пор происходит селективный отбор коллоидных квантовых точек, поскольку в такие поры могут войти только мелкие наночастицы. Также при нанесении и распределении наночастиц по поверхности подложки вследствие воздействия капиллярных и иных сил может происходить распад более крупных частиц с последующим отбором более мелких, что приводит к сдвигу люминесценции в коротковолновую область. Важно, что основное влияние в этом случае оказывает процесс селективного отбора частиц по размеру, поскольку, как это видно из рис.3, спектры излучения осажденных частиц различного типа почти идентичны. При этом существенного изменения спектра люминесценции точек, нанесенных на подложки пористого кремния сразу после анодирования, не наблюдалось, что может говорить о слишком большом размере пор для достижения эффекта селекции частиц (рис.4).

Аналогичные эффекты наблюдались в матрицах SiO_2 — SnO_2 . В данном случае основным фактором, позволяющим добиться смещения спектра люминесценции в сторону меньших длин волн, является использование отжига полученных слоев. Применение температурной обработки структур с параметрами, указанными ранее, позволило добиться смещения спектра на 20 нм.

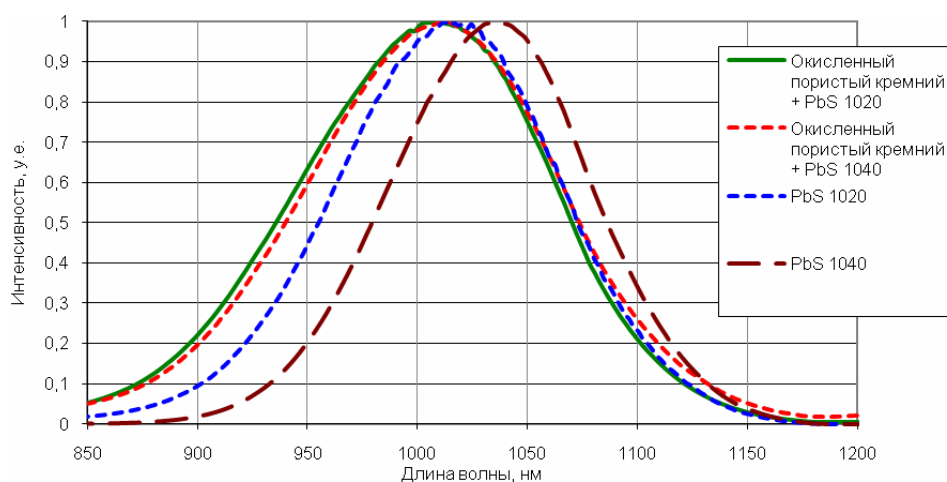


Рис.3. Спектры фотolumинесценции ККТ PbS, находящихся в растворах и осажденных на подложки

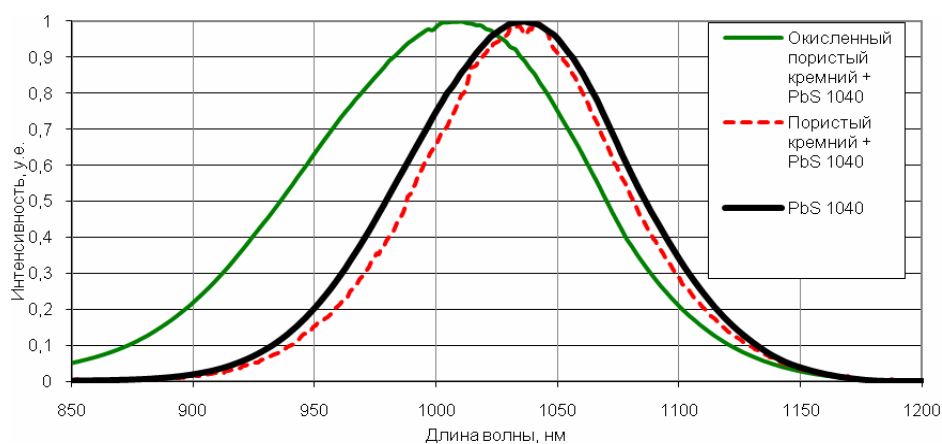


Рис.4. Спектры фотolumинесценции ККТ PbS 1040, находящихся в растворах и осажденных на подложки различного типа

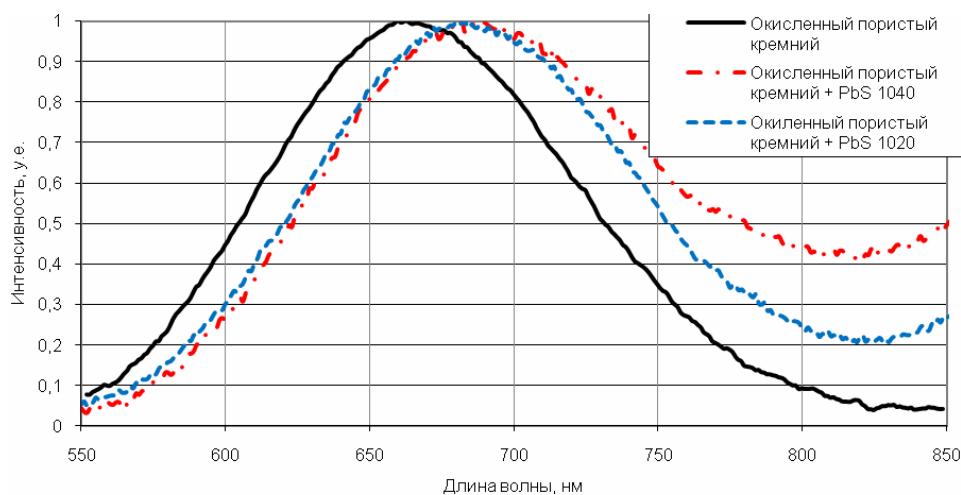


Рис.5. Спектры фотolumинесценции окисленных подложек пористого кремния

Для подложек пористого кремния до нанесения ККТ характерен значительный сигнал фотolumинесценции, лежащий на длине волны около 660 нм (рис.5). Люминесценция в этом случае связана с излучением из наностержней, наностенок кремния [3] и, частично, с поверхностными состояниями. Показано, что нанесение коллоидных квантовых точек сульфида свинца на поверхность таких подложек приводит к модификации

спектров фотolumинесценции материала, причем эффект также наблюдается у окисленных структур. На рис.5 представлены спектры фотolumинесценции образцов пористого кремния, не содержащих наночастицы, и структур окисленного пористого кремния с инкапсулированными квантовыми точками сульфида свинца. При заполнении пор коллоидными квантовыми точками они располагаются на поверхности нанос-

тержней и стенок в кремнии, что меняет волновые функции кремниевых наноструктур и положение энергетических уровней, приводя к их расщеплению или уширению, аналогично тому, как это происходит при взаимодействии двух связанных квантовых ям. В этом случае уровни расщепляются, и нижний уровень оказывается ниже положения уровня в одиночной яме. При этом уменьшается эффективная ширина запрещенной зоны и пик люминесценции смещается в сторону больших длин волн. Было проведено моделирование в приближении очень тонкого барьера. В этом случае взаимодействующие наносистемы можно рассматривать как новую квантовую яму с удвоенной шириной. Моделирование проводилось на основе экспериментальных спектров люминесценции с учетом значений эффективных масс электронов и дырок в таких системах. Полученная ширина квантовой ямы составляет 1,2 нм. Для образцов с осажденными квантовыми точками в выражение подставляются значения эффективной массы носителей заряда в сульфиде свинца. Ширина квантовой ямы для таких образцов составляет 3,2 нм.

Заключение

Таким образом, показано, что свойства нанопор на поверхности подложек кремния и системы SiO_2 — SnO_2 задают люминесцентные характеристики гибридных систем наноструктурированных подложек — коллоидные квантовые точки. Управление технологическими параметрами создания наноструктурированных материалов позволяет достичь сдвига длины волны люминесценции более чем на 20 нм за счет селекции наночастиц. Образование связанных квантово-размерных систем в пористом кремнии при осаждении на его поверхность ККТ PbS приводит к длинноволновому сдвигу спектров, также зависящему от технологических параметров создания пористых подложек.

Работа выполнялась при поддержке проектной части государственного задания в сфере научной деятельности Минобрнауки России №16.2112.2014/К, а также при поддержке Минобрнауки РФ в рамках базовой части госзадания Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого, проект №1755.

1. Tarasov S.A., Aleksandrova O.A., Maksimov A.I. et al. Study of the Self-Organization Processes in Lead Sulfide Quantum Dots // Semiconductors. 2014. V.48. №13. P.1729-1731.
2. Мараева Е.В., Шупта А.А., Мошников В.А., Селезнев Б.И. Исследование слоев на основе халькогенидов свинца - халькогенидов кадмия, полученных гидрохимическим осаждением // Вестник НовГУ. 2015. №6 (89). С.86-90.
3. Lenshin A.S., Kashkarov V.M., Spivak Yu.M., Moshnikov V.A. Investigations of nanoreactors on the basis of p-type porous silicon: Electron structure and phase composition // Materials Chemistry and Physics. 2012. V.135. Iss. 2-3. P.293-297.
4. Леншин А.С., Кашкаров В.М., Спивак Ю.М., Мошников В.А. Исследование электронного строения и фазового состава пористого кремния // ФХС. 2012. Т.38. Вып. 3. С.383-392.
5. Tarasov S.A., Gracheva I.E., Gareev K.G. et al. Atomic force microscopy and photoluminescence analysis of porous metal oxide materials // Semiconductors. 2012. V.46. №13. P.1584-1588.
6. Матишкин Л.Б. Программное обеспечение для исследования спектров поглощения и люминесценции квантово-размерных наноструктур // Технические науки — от теории к практике. 2013. №24. С.154-158.

References

1. Tarasov S.A., Aleksandrova O.A., Maksimov A.I. et al. Study of the self-organization processes in lead sulfide quantum dots. Semiconductors, 2014, vol. 48, no. 13, pp. 1729-1731.
2. Maraeva E.V., Shupta A.A., Moshnikov V.A., Seleznev B.I. Issledovanie sloev na osnove khal'kogenidov svintsa - khal'kogenidov kadmii, poluchennykh gidrokhimicheskim osazhdeniem [Investigation of lead chalcogenide-cadmium chalcogenide layers obtained by chemical bath deposition]. Vestnik NovGU. Ser. Fiziko-matematicheskie nauki — Vestnik NovSU. Issue: Physico-Mathematical Sciences, 2015, vol. 89, no. 6, pp. 86-90.
3. Lenshin A.S., Kashkarov V.M., Spivak Yu.M., Moshnikov V.A. Investigations of nanoreactors on the basis of p-type porous silicon: electron structure and phase composition. Materials Chemistry and Physics, 2012, vol. 135, no. 2-3, pp.293-297.
4. Len'shin A.S., Kashkarov V.M., Spivak Iu.M., Moshnikov V.A. Issledovanie elektronnoy stroeniya i fazovogo sostava poristogo kremniia [Study of electronic structure and phase composition of porous silicon]. Fizika i khimiya stekla — Glass Physics and Chemistry, 2012, vol. 38, no. 3, pp. 315-321.
5. Tarasov S.A., Gracheva I.E., Gareev K.G. et al. Atomic force microscopy and photoluminescence analysis of porous metal oxide materials. Semiconductors, 2012, vol. 46, no. 13, pp. 1584-1588.
6. Matiushkin L.B. Programmnoe obespechenie dlia issledovaniia spektrov poglosheniia i liuminesentsii kvantovo-razmernykh nanostruktur [Software for absorption and luminescence spectra research of quantum-sized nanostructures]. Tekhnicheskie nauki - ot teorii k praktike, 2013, no. 24, pp. 154-158.