

УДК 535.3

ГИБРИДНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ФОТОННЫХ КРИСТАЛЛОВ ИЗ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ, ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ И КВАНТОВЫХ ТОЧЕК

© 2024 г. И. С. Крюкова^а, А. Ю. Бобровский^б,
И. Л. Мартынов^а, П. С. Самохвалов^а, И. Р. Набиев^{а,с}

^аНациональный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Москва, 115409 Россия

^бХимический факультет Московского государственного университета
им. М.В. Ломоносова, Москва, 119991 Россия

^сУниверситет Реймса Шампань-Арденны, Реймс, 51100 Франция

*E-mail: irina.kryukova.mephi@gmail.com

Поступила в редакцию 30.05.2023 г.

После доработки 06.06.2023 г.

Принята к публикации 12.06.2023 г.

Фотонные кристаллы из пористого кремния (ПК) представляют большой интерес для фундаментальных и прикладных исследований. Внедрение люминофоров в эти структуры позволяет управлять их излучательными свойствами, что перспективно для использования в лазерах и дисплеях, а также для исследований взаимодействия света с веществом. В то же время разработка фотонных кристаллов, в которых спектральное положение фотонной запрещенной зоны может быть сдвинуто внешними воздействиями, открывает перспективы для создания новых фотонных и оптоэлектронных материалов. В настоящей работе предложена технология изготовления гибридных систем на основе квантовых точек (КТ) и фотохромной нематической жидкокристаллической (ЖК) смеси, внедренных в микрорезонаторы (МР) из ПК. При внедрении в МР, спектр фотолюминесценции (ФЛ) КТ сужается, что обусловлено эффектом Парселла и слабой связью экситонных переходов в КТ с собственной модой МР из ПК. При воздействии УФ-излучения наблюдается длинноволновый сдвиг спектра ФЛ гибридной структуры, а также обратный сдвиг спектра при облучении видимым светом. Продемонстрированный фотооптический отклик может быть использован для управления ФЛ свойствами гибридных систем и создания на их основе новых фотонных, оптоэлектронных и сенсорных устройств.

Ключевые слова: взаимодействие света с веществом, пористый кремний, фотонные кристаллы, жидкие кристаллы, квантовые точки

DOI: 10.56304/S2079562924050282

ВВЕДЕНИЕ

Гибридные фотолюминесцентные (ФЛ) структуры представляют большой интерес с точки зрения как фундаментальных, так и прикладных исследований в области фотоники, оптоэлектроники и др. Активно исследуются гибридные структуры на основе резонаторов с внедренными люминофорами, оперирующих в режиме связи “свет-вещество” [1]. В зависимости от параметров изготовления, в таких системах может наблюдаться модификация излучательных свойств или гибридизация энергетических уровней компонентов системы, что может быть использовано для различных практических приложений для лазеров и дисплеев [2], усиления комбинационного рассеяния [3], генерации высших гармоник [4], получения конденсата Бозе-Эйнштейна при комнатной темпе-

ратуре [5] и др. При этом разработка устройств, характеристики которых могут быть модифицированы при помощи внешнего воздействия, представляет особый интерес. В настоящей работе представлены результаты исследования гибридных систем на основе полупроводниковых квантовых точек (КТ) и смеси фотохромных нематических жидких кристаллов, внедренных в микрорезонаторы (МР) из пористого кремния (ПК), которые демонстрируют режим слабого взаимодействия между светом и веществом и изменение оптических характеристик под воздействием УФ- и видимого излучения, что открывает путь для создания новых приложений в области фотоники, оптоэлектроники и сенсорики.

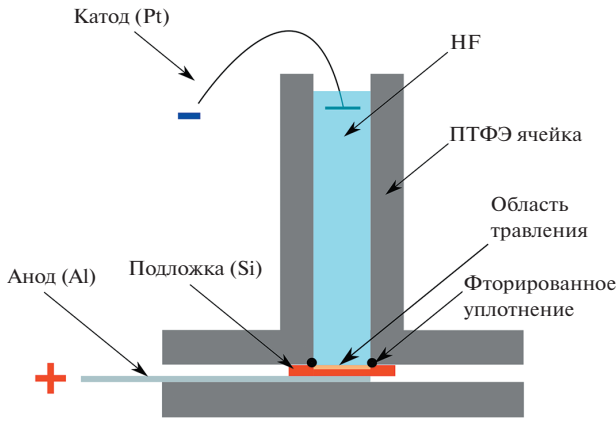


Рис. 1. Схема установки для электрохимического травления монокристаллического кремния.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для изготовления структур на основе ПК использовали метод электрохимического травления монокристаллического кремния в водно-спиртовом растворе плавиковой кислоты (HF) [6]. В качестве подложки использовали кремний, допированный бором, с ориентацией кристаллографических плоскостей (100) и удельным сопротивлением 3–5 мОм см. Данный тип подложек не требует дополнительного освещения во время травления для создания достаточного количества дырок [7]. Ячейка для травления (рис. 1) была изготовлена из политетрафторэтилена (ПТФЭ), инертного к HF. Непосредственно перед травлением кремниевые подложки подвергали предварительной обработке в ультразвуковой ванне в растворе, состоящем

из смеси HF (48%) и этилового спирта в соотношении 1 : 7 по объему, с целью удаления загрязнений и слоя оксида кремния с поверхности подложки. Для травления использовали раствор, состоящий из смеси HF (48%) и этилового спирта в соотношении 3 : 7 по объему. Для получения слоев с чередующимся показателем преломления использовали плотности тока травления в 5 и 38 мА/см², что соответствует пористости кремния в 57 и 82%, соответственно. Калибровка пористости кремния была проведена путем взвешивания подложки до и после травления, определения массы кремния, удаленной в процессе травления, а также определения, с помощью сканирующего электронного микроскопа, объема кремния, подверженного травлению. Ток травления задавали с помощью программируемого источника-измерителя Keithley 2635A, который переключается между токами травления высокой и низкой пористости в пределах 100 мкс, что обеспечивает строгую периодичность слоев и высокое качество МР.

С целью стабилизации оптических свойств структур из ПК и подавления каналов безызлучательной релаксации возбуждения внедряемых КТ, МР из ПК были подвержены термическому окислению [8]. Окисление проводили при 700°C в атмосфере воздуха в муфельной печи Nabertherm V180/1300 в течение 3 ч, с предварительным нагревом не более 3.5°C/мин, во избежание неравномерного окисления. При данных параметрах степень окисления образцов составляет около 90%. Степень окисления оценивали с помощью метода матриц переноса и трехкомпонентной (кремний, оксид кремния и воздух) модели эффективной среды Бруггемана [9], с учетом дисперсии показателя

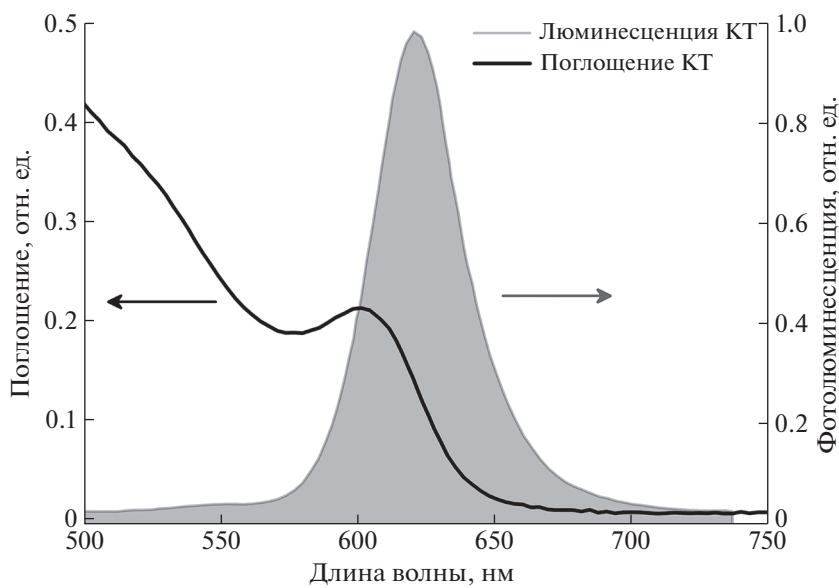


Рис. 2. Спектры поглощения и фотолюминесценции раствора квантовых точек.

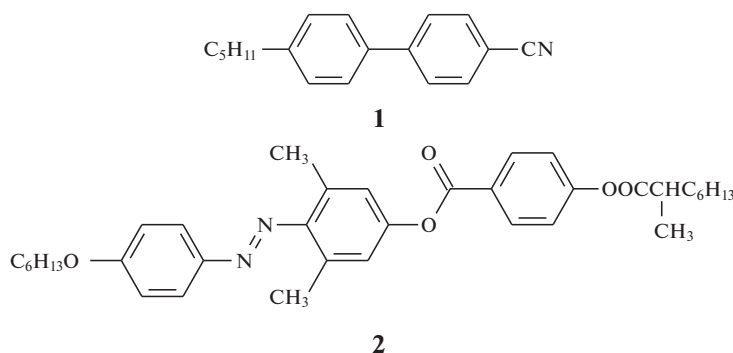


Рис. 3. Структурные формулы компонентов фотохромной жидкокристаллической смеси.

телей преломления ПК и оксида кремния. Согласно данной методике, рассчитанная степень окисления МР из ПК однозначно соответствовала экспериментально измеренному коротковолновому сдвигу спектра отражения, возникающему в результате термического окисления.

Вторым компонентом гибридной системы на основе МР из ПК являлись КТ состава CdSe(ядро)/CdS/ZnS(оболочка). КТ были синтезированы с использованием пошаговой процедуры синтеза ядра и роста оболочки. CdSe ядра были изготовлены методом горячей инъекции с использованием кадмиевой соли *n*-гексадецилфосфоновой кислоты и раствора селена в три-*n*-октилфосфине в качестве прекурсора, а также три-*n*-октиламина в качестве вспомогательного поверхностно-активного вещества. Процедура роста оболочек CdS и ZnS на ядрах CdSe описана ранее в работе [10]. В качестве лиганда КТ, стабилизирующего коллоидный раствор, использовали гексадециламин. Оптические свойства полученных КТ представлены на рис. 2, при максимуме ФЛ на 640 нм, полной ширине полосы ФЛ на полувысоте (ПШПВ) 25 нм и квантовым выходом (КВ) ФЛ 85%. Для получения гибридной люминесцентной структуры, КТ внедряли в ПК путем нанесения раствора КТ в гексане с концентрацией 0.05 мг/мл на поверхность ПК.

Для реализации фотооптического отклика в МР из ПК использовали фотохромную жидкокристаллическую (ЖК) смесь на основе нематика пентацианбифенила **1** (Aldrich) и фотохромного азобензол-содержащего соединения **2** (15.1%). На рис. 3 приведены структурные формулы соединений, использованных для получения ЖК-смеси. Синтез фотохромного допанта был осуществлен согласно методике, описанной в работе [11]. Смесь, образующую нематическую ЖК фазу при комнатной температуре, вводили путем нанесения небольшой капли на поверхность МР из ПК. Избыток ЖК-смеси с поверхности удаляли с помощью фильтровальной бумаги.

Ранее было показано, что введение аналогичной фотохромной смеси в фотонные структуры на основе кремния и облучение полученных материалов УФ-светом приводит к обратимому длинноволновому сдвигу фотонной зоны композитов [12].

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Нами были изготовлены МР из ПК, представляющие собой два распределенных брэгговских отражателя (РБО) с 5 и 20 парами (верхний и нижний РБО, соответственно) чередующихся слоев низкой и высокой пористости, между которыми располагался низкопористый слой полости (рис. 4). Были измерены спектры отражения образцов сразу после изготовления (рис. 5). Коэффициент отражения образцов превышал 99% в пределах фотонной запрещенной зоны, типичная ПШПВ собственной моды и фотонной запрещенной зоны составляли около 5–7 и 150 нм, соответственно, а величина добротности МР из ПК была в пределах 120–130.

Для того чтобы стабилизировать оптические свойства МР из ПК и уменьшить число каналов рекомбинации возбуждения внедренных КТ, образцы были термически окислены. Спектры отражения образцов до и после их окисления приведены на рис. 5. В результате окисления, вследствие изменения эффективного показателя преломления, обусловленного ростом оксидного слоя на стенках пор, наблюдали сдвиг спектров отражения образцов из ПК в коротковолновую область. Рост толщины слоя оксида приводит к изменению пористости и, следовательно, изменению показателя преломления. С помощью методики, описанной в работе [13], было установлено соответствие между наблюдаемым экспериментально сдвигом спектра отражения в коротковолновую область и соответствующей расчетной степени окисления. Так, при используемых в настоящей работе параметрах окисления, сдвиг спектров отражения составлял около 100 нм, что соответствует степени

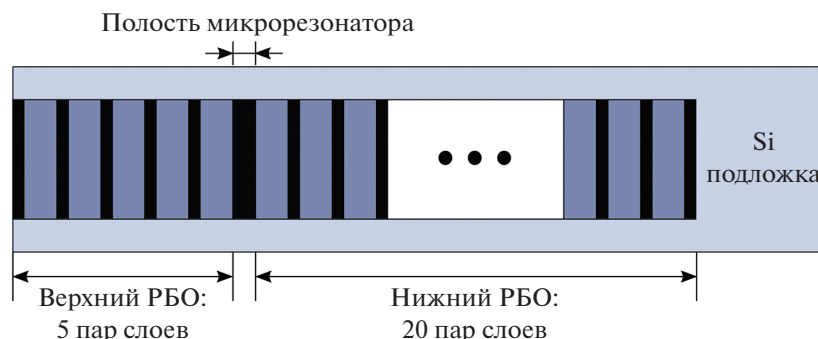


Рис. 4. Схематическое изображение структуры микрорезонатора из пористого кремния.

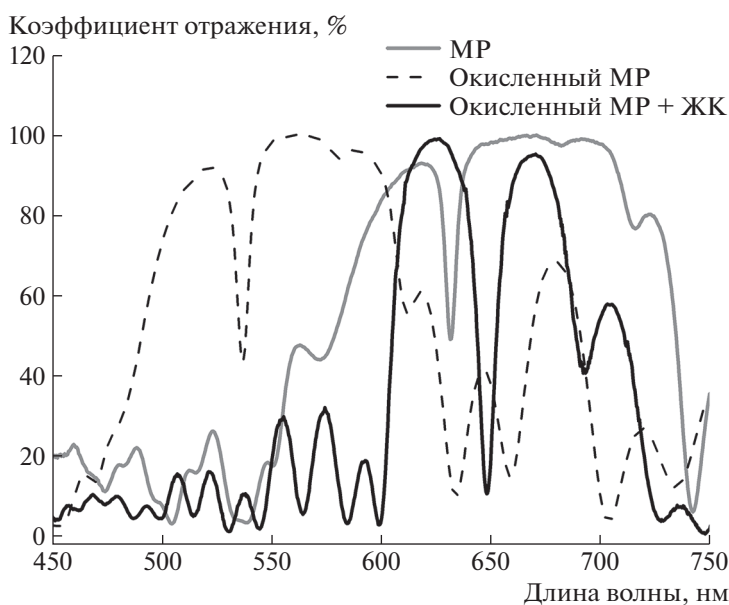


Рис. 5. Спектры отражения микрорезонатора (MP) сразу после изготовления (серая кривая), окисленного MP (пунктирная кривая) и окисленного MP с внедренной жидкокристаллической (ЖК) смесью (черная кривая).

окисления образца ~90%. Кроме того, в результате окисления ПШПВ собственной моды увеличилась в 1.5 раза, а ПШПВ фотонной запрещенной зоны уменьшилась в 1.2 раза, что вызвано уменьшением контраста показателей преломления в MP из ПК в результате окисления образца.

После этого, в окисленный MP из ПК были внедрены полупроводниковые КТ CdSe/CdS/ZnS в виде раствора в гексане, а также фотохромная нематическая ЖК-смесь (рис. 3) [12]. Параметры изготовления MP из ПК были подобраны таким образом, чтобы спектральное положение максимума ФЛ раствора КТ было близко к спектральному положению собственной моды окисленного MP из ПК с внедренной ЖК-смесью. В этом случае ожидается наиболее эффективное взаимодействие экситонов КТ с собственной модой MP из

ПК, локализованной в полости между брэгговскими зеркалами.

В результате внедрения ЖК-смеси в MP наблюдали сдвиг спектра отражения образца из ПК в длинноволновую область на величину порядка 110 нм (рис. 5). Таким образом, собственная мода окисленного MP с внедренной ЖК-смесью приходилась на 643 нм. Кроме того, для MP с внедренной ЖК-смесью наблюдалось увеличение ПШПВ собственной моды и уменьшение ПШПВ фотонной запрещенной зоны, что обусловлено изменением эффективного показателя преломления из-за заполнения пор ЖК-смесью.

На рис. 6 приведены спектры ФЛ гибридной структуры на основе MP из ПК, полупроводниковых КТ и ЖК-смеси, а также приведено их сравнение со спектром ФЛ раствора КТ. Хорошо видно, что в результате внедрения КТ, ПШПВ их

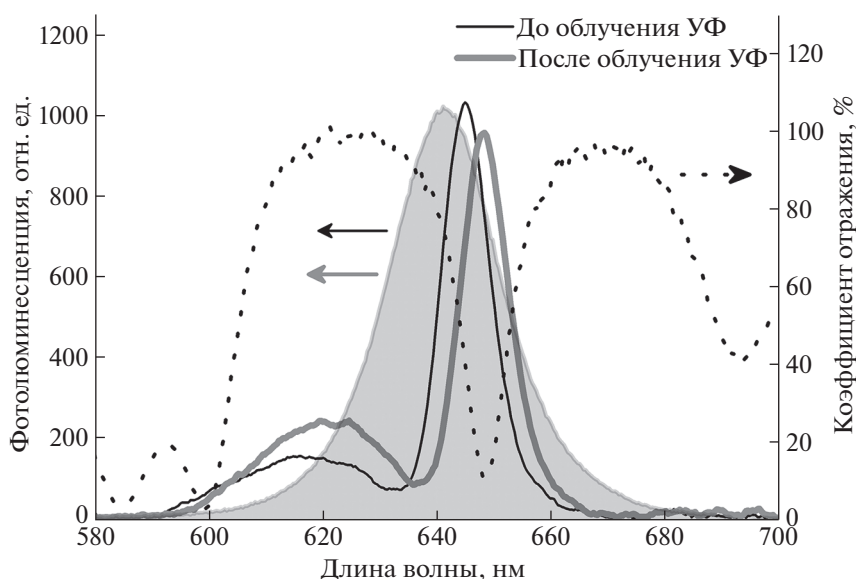


Рис. 6. Сдвиг спектра излучения гибридной ФЛ системы в длинноволновую область под действием УФ-облучения (366 нм, 5 мин): черной и серой кривой обозначены спектр ФЛ до и после УФ-облучения. После облучения видимым светом спектр ФЛ претерпевает обратный сдвиг. Серой областью показан спектр ФЛ раствора КТ, пунктирной кривой — спектр отражения ПК МР.

спектра ФЛ уменьшилась с 25 нм в растворе до 9–10 нм в гибридной структуре. Спектральное положение максимума ФЛ гибридной структуры приходилось на 644 нм, что соответствует спектральному положению собственной моды МР из ПК. Излучение гибридной структуры на длине волны собственной моды МР, а также сужение спектра ФЛ в 2.5 раза, свидетельствует о реализации эффекта Парселла, что является свидетельством установления режима слабого взаимодействия между светом и веществом [14] и заключается в увеличении скорости спонтанного излучения эмиттера в резонаторе по сравнению со скоростью спонтанного излучения в свободном пространстве за счет модификации плотности фотонных состояний [15]. В этом случае увеличивается интенсивность ФЛ на длине волны собственной моды МР из ПК, и одновременно подавляется ФЛ на соседних длинах волн, что экспериментально наблюдается как сужение спектра ФЛ. Таким образом, наблюдение сужения спектра ФЛ КТ в рассматриваемой гибридной структуре свидетельствует о том, что при внедрении ЖК-смеси в окисленный МР из ПК образец сохраняет специфическое свойство управления спектральными характеристиками внедренных люминофоров.

После этого гибридная структура на основе МР из ПК, полупроводниковых КТ и ЖК-смеси подвергалась УФ-облучению (366 нм, 3.1 мВт/см²) в течение 5 минут по нормали к поверхности образца. В результате УФ-облучения наблюдался сдвиг фотонной запрещенной зоны и собственной моды МР на 5 нм в длинноволновую область. На-

блюдаемый сдвиг связан с одноосной ориентацией ЖК молекул в нематической фазе до УФ-облучения и нарушением этой ориентации в изотропной фазе при фотоиндуцированном изотермическом фазовом переходе. Этот фазовый переход вызван процессом УФ-индуцированной E-Z фотоизомеризации азобензольных групп фотохрома 2 (рис. 7) и снижением их анизотрии, что, в свою очередь, разрушает ЖК фазу и приводит к увеличению эффективного показателя преломления композита. В то же время, спектр ФЛ гибридной структуры после УФ-облучения также сдвигался на 5 нм в длинноволновую область (рис. 6), что обусловлено смещением собственной моды ПК МР.

Облучение рассматриваемой гибридной структуры видимым светом (широкополосная галогенная лампа LS-1, Ocean Optics, 95 мВт/см²) в течение 30 с приводило к быстрому обратному сдвигу фотонной запрещенной зоны и собственной моды ПК МР. Это связано со смещением равновесия в сторону исходной E-формы азобензольных групп (рис. 7) и восстановлением ориентированной нематической фазы молекул ЖК, что приводит к обратному уменьшению эффективного показателя преломления композита.

Кроме того, спектр ФЛ гибридной структуры также претерпевал обратное смещение в коротковолновую область. Важно отметить, что при воздействии УФ-излучения смещение в длинноволновую область происходило постепенно и достигало максимума в течение 5 мин. Таким образом, как спектральное положение собственной моды МР из ПК, так и спектральное положение макси-

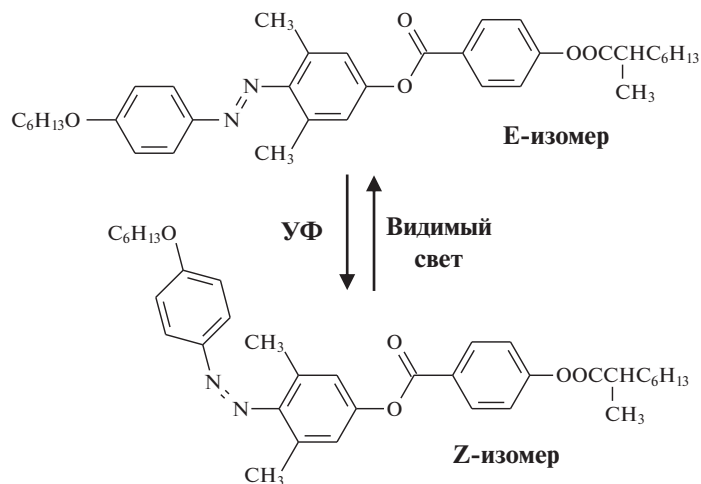


Рис. 7. Схема процесса E-Z фотоизомеризации фотохромного соединения 2.

муна ФЛ гибридной структуры с внедренными полупроводниковыми КТ и фотохромной ЖК-смесью, может быть тонко настроено бесконтактным воздействием УФ-излучения, что открывает перспективу для создания новых фотонных и оптоэлектронных материалов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе созданы гибридные структуры на основе микрорезонаторов из пористого кремния, в которые были внедрены полупроводниковые квантовые точки состава CdSe(ядро)/CdS/ZnS(оболочка) и нематическая фотохромная смесь, содержащая изомеризующийся фотохром на основе азобензола. Созданные гибридные структуры оперировали в режиме слабой связи “свет-вещество” между собственной модой МР из ПК и экситонами КТ, о чем свидетельствует наблюдаемое сужение в 2.5 раза спектра ФЛ КТ в гибридной структуре, по сравнению со спектром ФЛ раствора КТ. Кроме того, был продемонстрирован фотооптический отклик гибридной структуры. Фотонная запрещенная зона и собственная мода МР из ПК, а также спектр ФЛ гибридной структуры с полупроводниковыми КТ и фотохромной ЖК-смесью, показывали устойчивое смещение на 5 нм в длинноволновую область под воздействием УФ-излучения. Под воздействием видимого света оптические характеристики гибридной структуры быстро восстанавливались. Таким образом, представленные результаты открывают возможности для создания новых фотонных и оптоэлектронных устройств, физико-химические свойства которых могут быть модифицированы под внешним бесконтактным воздействием.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, гранты № 21-79-30048 (синтез наноматериалов) и № 22-13-00055 (получение фотохромной ЖК-смеси и изучение ее свойств).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ/REFERENCES

1. *Dovzhenko D.S. et al.* // *Nanoscale*. 2018. V. 10 (8). P. 3589–3605.
2. *Jayaprakash R. et al.* // *Sci. Rep.* 2017. V. 7 (1). P. 1–9.
3. *Shalabney A. et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015. V. 54 (27). P. 7971–7975.
4. *Chervy T. et al.* // *Nano Lett.* 2016. V. 16 (12). P. 7352–7356.
5. *Plumhof J.D. et al.* // *Nat. Mater.* 2014. V. 13 (3). P. 247–252.
6. *Sailor M.J.* *Porous Silicon in Practice*. 2011. Weinheim: Wiley-VCH.
7. *Smith R.L., Collins S.D.* // *J. Appl. Phys.* 1992. V. 71 (8). P. R1–R22.
8. *Qiao H. et al.* // *Appl. Phys. Lett.* 2010. V. 96 (16). P. 161106.
9. *Li C. et al.* // *Biosensors – Emerging Materials and Applications*. 2011. Rijeka: InTech.
10. *Samokhvalov P. et al.* // *SPIE Conf. Proc.* 2014. V. 8955. P. 89550S.
11. *Tóth-Katona T. et al.* // *Macromol. Chem. Phys.* 2014. V. 215 (8). P. 742–752.
12. *Bobrovsky A. et al.* // *Adv. Opt. Mater.* 2020. V. 8 (22). P. 2001267.
13. *Dovzhenko D.S., Chistyakov A.A., Nabiev I.R.* // *KnE Energy Phys.* 2018. V. 2018 (1). P. 75–81.
14. *Pelton M.* // *Nat. Photon.* 2015. V. 9 (7). P. 427–435.
15. *Purcell E.M.* // *Phys. Rev.* 1946. V. 69 (11–12). P. 681.

Hybrid Systems Based on Porous Silicon Photonic Crystals, Liquid Crystals, and Quantum Dots

I. S. Kriukova^{1, *}, A. Yu. Bobrovsky², I. L. Martynov¹, P. S. Samokhvalov¹, and I. R. Nabiev³

¹*National Research Nuclear University MEPHI (Moscow Engineering Physics Institute), Moscow, 115409 Russian Federation*

²*Department of Chemistry, M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russian Federation*

³*Université de Reims Champagne-Ardenne, Reims, 51100 France*

**e-mail: irina.kryukova.mephi@gmail.com*

Received May 30, 2023; revised June 6, 2023; accepted June 12, 2023

Abstract—Photonic crystals based on porous silicon (pSi) are of much interest for both basic and applied research. Embedding luminophores into these structures allows controlling their emissive properties, which holds promise for laser and display applications, as well as for investigation of light–matter interaction. At the same time, the development of photonic crystals in which the spectral position of the photonic band gap can be shifted by external factors offers prospects for designing new photonic and optoelectronic materials. In this study, we suggest a technology for the fabrication of hybrid systems based on quantum dots (QDs) and photochromic liquid crystalline nematic mixtures embedded into pSi microcavities (MCs). When QDs are embedded into the MC, their photoluminescence (PL) spectrum narrows due to the Purcell effect and weak coupling between the exciton transitions in the QDs and the eigenmode of the pSi MC. Exposure to UV light causes a long-wavelength shift of the PL spectrum of the hybrid structure, whereas exposure to visible light shifts the spectrum back towards shorter wavelengths. This photo-optical response can be used to control the PL properties of the hybrid systems and design new photonic, optoelectronic, and sensing devices on their basis.

Keywords: light–matter interaction, porous silicon, photonic crystals, liquid crystals, quantum dots