

УПРАВЛЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЕЙ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК В ГИБРИДНЫХ СТРУКТУРАХ НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

© 2025 г. И. С. Крюкова^a, *, Э. А. Гранисо^a, А. А. Кныш^a, П. С. Самохвалов^a, И. Р. Набиев^{a, b}

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

^bУниверситет Реймса Шампань-Арденны, Реймс, 51100 Франция

*E-mail: ISKryukova@merphi.ru

Поступила в редакцию 17.06.2024 г.

После доработки 17.06.2024 г.

Принята к публикации 18.06.2024 г.

Резонаторы на основе пористого кремния (ПК) представляют интерес в качестве основы гибридных фотолюминесцентных (ФЛ) систем с точки зрения как фундаментальных, так и прикладных исследований. Одним из наиболее перспективных типов люминофоров для создания таких гибридных систем являются полупроводниковые квантовые точки (КТ) благодаря их узкому спектру ФЛ наряду с широким спектром поглощения. В зависимости от строения и параметров гибридной системы, в них возможно образование поляритонных состояний или модификация ФЛ свойств люминофора. В настоящей работе продемонстрировано сужение спектра ФЛ КТ состава CdSe/ZnS (ядро/оболочка) в 4.4 раза и ускорение спонтанного излучения в 3.7 раза в микрорезонаторе из ПК по сравнению с аналогичными параметрами КТ, находящихся в растворе. Наблюдаемые изменения ФЛ свойств КТ обусловлены взаимодействием “свет–вещество” между собственной модой микрорезонатора и экситонами КТ. Полученные результаты открывают путь к созданию новых фотонных и оптоэлектронных устройств.

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

DOI: 10.56304/S2079562925010117

ВВЕДЕНИЕ

Гибридные фотолюминесцентные (ФЛ) системы на основе резонаторов различной конфигурации представляют интерес как для фундаментальных исследований, так и для приложений в области сенсинга, оптоэлектроники и фотоники [1, 2]. В качестве люминофоров в таких системах часто используют полупроводниковые квантовые точки (КТ), так как для них характерен высокие квантовый выход ФЛ и фотостабильность [3, 4]. Соотношение параметров резонатора и эмиттеров в подобных гибридных ФЛ системах определяет степень их взаимодействия и, как следствие, характер изменений ФЛ свойств люминофора в резонаторе. В частности, возможна модификация ФЛ характеристик люминофора или гибридизация собственных состояний люминофора и резонатора и, следовательно, образование новых поляритонных состояний [1, 5]. Особенno перспективным материалом для изготовления резонаторов, как основы гибридных ФЛ систем является пористый кремний (ПК) ввиду простоты его изготовления и возможности внедрения люминофоров в поры. В настоящей работе представлены результа-

ты исследования гибридных систем на основе полупроводниковых КТ состава CdSe/ZnS (ядро/оболочка), демонстрирующих изменение ФЛ свойств в микрорезонаторах (МР) из ПК, по сравнению с аналогичными параметрами для КТ, находящихся в растворе, что обусловлено взаимодействием “свет–вещество” между собственной модой МР и экситонами КТ [6]. Полученные результаты открывают путь к разработке фотонных и оптоэлектронных устройств нового поколения.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

МР на основе ПК были изготовлены методом электрохимического травления пластин кремния в водно-спиртовом растворе плавиковой кислоты. Для травления использовали легированные бором кремниевые пластины р-типа с кристаллографической ориентацией (100) и удельным сопротивлением 0.004–0.006 Ом см. Травление проводили в ячейке из инертного к плавиковой кислоте политетрафторэтилена (ПТФЭ), в растворе на основе плавиковой кислоты (48%) и этилового спирта, в соотношении 3 : 7 по объему, соответственно. В процессе травления плотность тока периодически

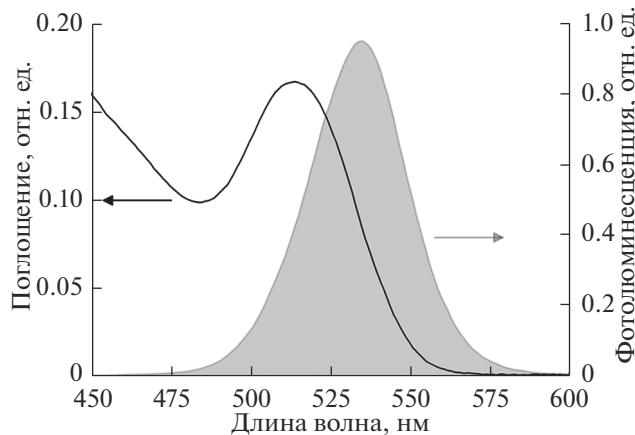


Рис. 1. Спектры поглощения (черная кривая) и фотолюминесценции (серая область) раствора квантовых точек.

меняли между значениями в 5 и 38 мА/см², что приводило к образованию многослойной периодической пористой структуры. Толщины слоев были подобраны таким образом, чтобы их оптические пути были равны и составляли четверть длины волны собственной моды МР, с целью максимизации коэффициента отражения. Травление контролировали программируемым источником-измерителем Keithley 2635A, с помощью программы с предварительно подобранным профилем тока травления.

После изготовления, МР из ПК подвергали термическому окислению, позволяющему стабилизировать их оптические свойства и подавить безызлучательную релаксацию возбуждения внедряемых КТ [7]. Окисление проводили в обычной атмосфере при 700°C в муфельной печи Nabertherm B180/1300 в течение четырех часов.

После окисления, в МР из ПК внедряли КТ состава CdSe(ядро)/ZnS(оболочка), полученные методом коллоидного синтеза [4]. В качестве лиганда, стабилизирующего раствор КТ, использовали 2-этилгексилтиол. Оптические свойства используемых КТ представлены на рис. 1. В использованных КТ максимум фотолюминесценции (ФЛ) приходился на 535 нм, полная ширина спектра ФЛ на полувысоте (ПШПВ) составляет 35 нм, квантовый выход ФЛ — 85%. КТ внедряли в структуры из ПК путем нанесения на поверхность МР капли раствора КТ в гексане с концентрацией 0.05 мг/мл.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изготовленные МР из ПК состояли из двух распределенных брэгговских отражателей (РБО) с 5 и 20 парами периодически чередующихся слоев (верхний и нижний РБО, соответственно) и мо-

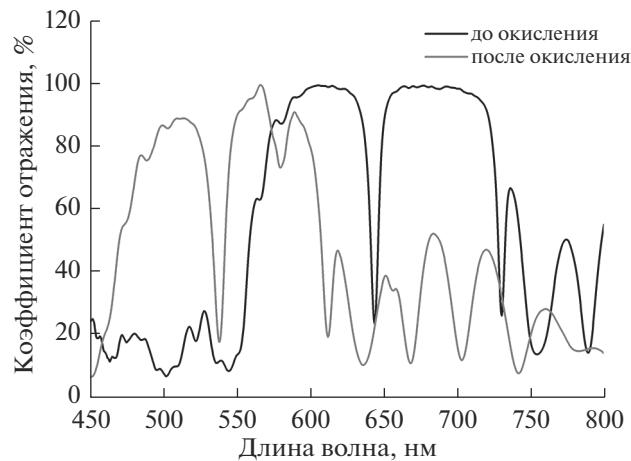


Рис. 2. Спектры отражения микрорезонатора из пористого кремния сразу после изготовления (чёрная кривая) и после окисления (серая кривая).

нослоем удвоенной толщины между ними, составляющим полость резонатора. Асимметричность числа пар слоев в РБО позволила определить выделенное направление распространения излучения и, таким образом, повысить в дальнейшем эффективность сбора люминесцентного сигнала гибридных структур. Спектры отражения образцов были измерены сразу после изготовления (рис. 2). Для изготовленных МР из ПК характерен высокий коэффициент отражения, составляющий более 99% (в качестве сравнения было использовано алюминиевое зеркало). ПШПВ собственной моды МР и фотонной запрещенной зоны составили 6.5 и 170 нм, соответственно, а значение добротности МР находилось в пределах 90–110, что является типичным значением для структур на основе ПК.

Изготовленные МР из ПК были термически окислены с целью стабилизации их спектра отражения и подавления безызлучательной релаксации возбуждения гибридных структур. В процессе окисления часть кремния замещается оксидом кремния, показатель преломления которого меньше, чем показатель преломления кремния. В связи с этим наблюдается коротковолновый сдвиг спектров отражения МР из ПК после их окисления (рис. 2). Для описанных МР сдвиг составил 110 нм, что соответствует степени окисления ~90%, согласно расчетной модели на основе трехкомпонентной (кремний, оксид кремния и воздух) модели эффективной среды Бруггемана [8]. Вместе с тем контраст показателей преломления слоев МР падает в результате окисления, что приводит к увеличению ПШПВ собственной моды до 10 нм и уменьшению ПШПВ фотонной запрещённой зоны до 140 нм.

В окисленные МР из ПК были внедрены КТ состава CdSe/ZnS. Важно отметить, что параметры МР из ПК были предварительно подобраны таким образом, чтобы его собственная мода в результате окисления была спектрально близка к максимуму излучения КТ. В этом случае можно ожидать взаимодействия “свет–вещество” между модой МР и экситонами КТ. В результате этого взаимодействия наблюдается уменьшение ПШПВ спектра ФЛ КТ в МР до 8 нм, что в 4.4 раза менее исходной величины для КТ в растворе, где она составляет около 35 нм. На рис. 3 продемонстрировано сравнение спектров ФЛ КТ в растворе и в МР из ПК, а также для наглядности представлен спектр отражения МР из ПК. Наблюдаемое сужение спектра ФЛ КТ в МР обусловлено так называемым эффектом Парселла, который заключается в увеличении скорости спонтанного излучения в резонаторе. Известно, что реализация эффекта Парселла является свидетельством установления слабой связи между светом и веществом в гибридной структуре [6, 9]. Следует отметить, что помимо узкого пика ФЛ гибридной структуры при 536 нм, в спектре ФЛ дополнительно наблюдается пик небольшой интенсивности при 563 нм, который обусловлен люминесценцией частью ансамбля КТ, не связанной с собственной модой МР из ПК.

Далее нами была исследована кинетика затухания ФЛ КТ, внедренных в МР из ПК (рис. 4). Исследуемые образцы возбуждали при помощи полупроводникового диодного лазера PicoQuant с длиной волны 398 нм, работающего в импульсном режиме (частота импульсов 100 кГц, средняя энергия импульса 180 мкВт). Кривые затухания ФЛ хорошо аппроксимировались с помощью биэкспоненциальных функций. В табл. 1 представлены значения быстрых и медленных компонент затухания ФЛ (t_i) вместе с их весовыми коэффициентами A_i , а также средневзвешенное по амплитуде время затухания ФЛ t_{cp} , вычисленное согласно формуле [10]:

$$t_{cp} = \sum_{i=1}^p A_i t_i^2 / \sum_{i=1}^p A_i t_i, \quad (1)$$

где p – число компонент затухания ФЛ. Из рис. 4 и табл. 1 видно, что среднее время затухания ФЛ КТ в МР из ПК значительно меньше, чем в растворе КТ или пленке КТ на стекле и кремнии. Так, из аппроксимации экспериментальной кривой затухания ФЛ, соответствующей раствору КТ, было рассчитано среднее время затухания ФЛ КТ 28.0 нс. Для пленки КТ на поверхности кремния среднее время затухания ФЛ составило 12.3 нс, что в 1.5 раза меньше, чем для пленки КТ на стекле (18.6 нс), и обусловлено наличием дополнительных каналов безызлучательной рекомбинации возбуждения ФЛ. В то же время, среднее время затухания ФЛ КТ в МР из ПК составило 7.6 нс, что в 3.7 раза меньше,

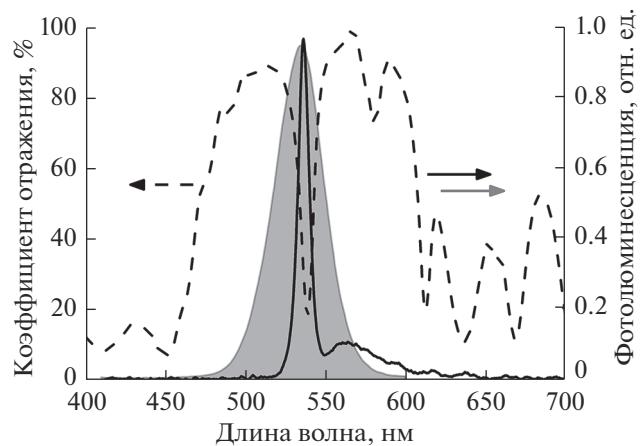


Рис. 3. Спектр люминесценции квантовых точек в растворе (серая область) и в микрорезонаторе из пористого кремния (черная кривая). Пунктирной линией обозначен спектр отражения микрорезонатора.

чем для КТ в растворе. Важно отметить, что наибольший вклад во все кривые затухания ФЛ вносят быстрые компоненты, составляющие 19.0 нс для КТ в растворе, 2.3 нс для КТ в МР из ПК, и 10.4 и 6.2 нс для пленки КТ на поверхности стекла и кремния, соответственно. Таким образом, время затухания быстрой компоненты ФЛ КТ, помещенных в МР из ПК, в 8.0 раза меньше, чем для раствора КТ. Резкое уменьшение времени затухания ФЛ КТ в гибридной структуре обусловлено увеличением скорости спонтанного излучения КТ, помещенных в МР из ПК, по сравнению со свободным пространством. Этот эффект обусловлен модификацией локальной плотности фотонных со-

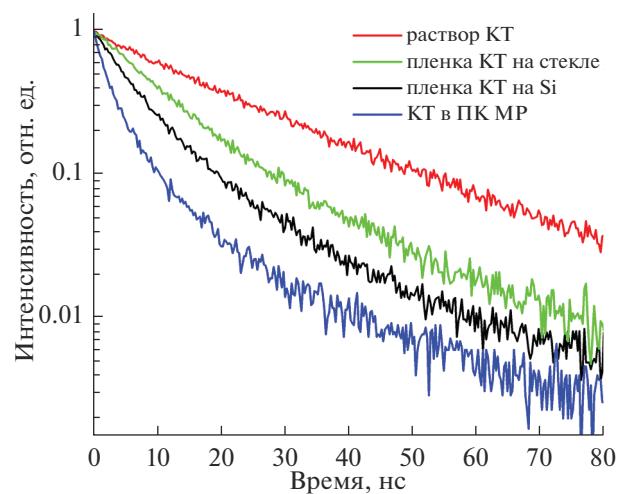


Рис. 4. Кривые затухания фотоплюминесценции квантовых точек (КТ), внедренных в микрорезонатор из пористого кремния (ПК МР) (синяя кривая), пленки КТ на поверхности стекла (зеленая кривая) и кремния (черная кривая) и КТ в растворе (красная кривая).

Таблица 1. Времена затухания фотолюминесценции квантовых точек (КТ) в растворе, в пленках на поверхности стекла и кремния, а также КТ, внедренных в микрорезонатор из пористого кремния (ПК МР)

	A_1	t_1 , нс	A_2	t_2 , нс	t_{cp} , нс
Раствор КТ	0.86	19.03	0.11	52.54	27.96
Пленка КТ на стекле	0.96	10.38	0.06	46.59	18.58
Пленка КТ на кремнии	0.86	6.16	0.15	22.35	12.34
КТ в ПК МР	0.81	2.35	0.23	11.45	7.59

стояний вследствие слабого взаимодействия “свет—вещество” между собственной модой МР и экситонами КТ [9]. Мы ожидаем, что для подобных гибридных структур может быть также достигнут и режим сильной связи “свет—вещество” за счет повышения степени локализации электромагнитного поля в МР, контроля пространственного распределения КТ в полости МР и увеличения концентрации КТ в пористой структуре [5].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе продемонстрирована возможность управления люминесцентными характеристиками полупроводниковых квантовых точек состава CdSe/ZnS (ядро/оболочка) в гибридной структуре на основе микрорезонатора из пористого кремния, оперирующего в видимом диапазоне. Достигнутое изменение излучательных свойств квантовых точек, а именно, сужение спектра фотолюминесценции в микрорезонаторе в 4.4 раза, по сравнению с раствором квантовых точек, обусловлено взаимодействием между экситонами КТ и собственной модой МР. Кроме того, было продемонстрировано ускорение спонтанного излучения КТ в 3.7 раза в МР, по сравнению с раствором. Мы полагаем, что взаимодействие между компонентами представленной гибридной системы может быть дополнительно усилено за счет увеличения количества внедряемых эмиттеров и повышения добротности МР, что позволит преобразовывать начальные состояния комплексной системы в гибридизированные

поляритонные состояния. Таким образом, представленные результаты открывают дополнительные возможности для создания новых фотонных и оптоэлектронных устройств с заданными люминесцентными характеристиками.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 21-79-30048.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ/REFERENCES

1. Dovzhenko D.S., Ryabchuk S.V., Rakovich Y.P., et al. // *Nanoscale*. 2018. V. 10 (8). P. 3589–3605.
2. Arshavsky-Graham S., Massad-Ivanir N., Segal E., et al. // *Anal. Chem.* 2019. V. 91 (1). P. 441–467.
3. Resch-Genger U., Grabolle M., Cavaliere-Jaricot S., et al. // *Nature Methods*. 2008. V. 5 (9). P. 763–775.
4. Linkov P.A., Samokhvalov P.S., Vokhminsev K.V., et al. // *JETP Lett.* 2019. V. 109 (2). P. 112–115.
5. Hertzog M., Wang M., Mony J., et al. // *Chem. Soc. Rev.* 2019. V. 48 (3). P. 937–961.
6. Pelton M. // *Nat. Photonics*. 2015. V. 9 (7). P. 427–435.
7. Pap A.E., Kordás K., Tóth G., et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2005. V. 86 (4). P. 041501.
8. Li C., Gerelli E., Orobouchouk R., et al. *Biosensors – Emerging Materials and Applications*. Serra P.A. (Ed.). 2011. London: InTech. <https://doi.org/10.5772/17197>
9. Noda S., Fujita M., Asano T. // *Nat. Photonics*. 2007. V. 1 (8). P. 449–458.
10. Li Y., Natakorn S., Chen Y., et al. // *Front. Phys.* 2020. V. 8. P. 576862.

Control of Quantum Dots Luminescence in Hybrid Structures Based on Porous Silicon

I. S. Kriukova^{1, *}, E. A. Granizo¹, A. A. Knysh¹, P. S. Samokhvalov¹, and I. R. Nabiev^{1, 2}

¹ National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), Moscow, 115409 Russia

² Université de Reims Champagne-Ardenne, Reims, 51100 France

*e-mail: ISKryukova@mephi.ru

Received June 17, 2024; revised June 17, 2024; accepted June 18, 2024

Abstract—Porous silicon (pSi) based resonators are of interest as a basis of hybrid photoluminescent (PL) systems in terms of both fundamental and applied research. One of the most promising types of luminophores

for creating such hybrid systems are semiconductor quantum dots (QDs) due to their narrow PL spectrum along with a broad absorption spectrum. The formation of polariton states and modification of PL properties of the luminophore may occur depending on the structure and parameters of the hybrid system. Here, we demonstrate a 4.4-fold narrowing of the PL spectrum of CdSe/ZnS QDs and a 3.7-fold acceleration of spontaneous emission in a pSi microcavity (MC) compared to QD in solution. The observed changes in the PL properties of QDs are due to the light-matter interaction between the MC eigenmode and QD excitons. The obtained results open the way to the development of new photonic, optoelectronic and sensing devices.

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