

DOI: 10.17586/1023-5086-2022-89-05-72-77

УДК 535.37; 538.958

# Синтез и оптические свойства гетерогенной пленочной структуры на основе нитевидных нанокристаллов InP/InAsP/InP

Артём Игоревич Хребтов<sup>1</sup>, Анастасия Сергеевна Кулагина<sup>2</sup>,  
Владимир Васильевич Данилов<sup>3</sup>, Анна Сергеевна Драгунова<sup>4</sup>,  
Константин Павлович Котляр<sup>5</sup>, Родион Романович Резник<sup>6</sup>,  
Георгий Эрнстович Цырлин<sup>7</sup>

<sup>1, 2, 4, 5, 6, 7</sup>Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет им. Ж.И. Алфёрова Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2, 7</sup>Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup>Петербургский государственный университет путей сообщения Императора Александра I, Санкт-Петербург, Россия

<sup>4</sup>Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Санкт-Петербург, Россия

<sup>5, 6, 7</sup>Институт аналитического приборостроения Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия

<sup>1, 6</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

<sup>1</sup>khrebtovart@mail.com <https://orcid.org/0000-0001-5515-323X>

<sup>2</sup>a.s.panfutova@gmail.com <https://orcid.org/0000-0002-9668-6398>

<sup>3</sup>vdanilov039@gmail.com <https://orcid.org/0000-0003-1586-3311>

<sup>4</sup>anndra@list.ru <https://orcid.org/0000-0002-0181-0262>

<sup>5</sup>konstantin21kt@gmail.com <https://orcid.org/0000-0002-0305-0156>

<sup>6</sup>moment92@mail.ru <https://orcid.org/0000-0003-1420-7515>

<sup>7</sup>george.cirlin@mail.ru <https://orcid.org/0000-0003-0476-3630>

## Аннотация

**Предмет исследования.** В работе исследована фотолюминесценция гибкой пленочной структуры, представляющей собой массив нитевидных нанокристаллов InP/InAsP/InP, внедренных в полимеризованный слой триоктилфосфин оксида с коллоидными квантовыми точками CdSe/ZnS, в зависимости от интенсивности возбуждения в ближнем инфракрасном диапазоне при комнатной температуре. **Метод.** Нитевидные нанокристаллы были синтезированы на подложке Si (III) методом молекулярно-пучковой эпитаксии на установке *Compact 21* фирмы *Riber*. После нанесения на подложку коллоидного раствора триоктилфосфин оксида и квантовых точек CdSe/ZnS в толуоле образовывалась полимеризованная пленка, которая легко отделялась от подложки. В спектральных исследованиях в качестве источника возбуждения использовался непрерывно излучающий лазер YLF:Nd<sup>3+</sup> с длиной волны 527 нм, мощность излучения варьировалась в диапазоне 15–100 мВт. **Основные результаты.** Продемонстрирован способ получения гибкой пленочной структуры, содержащей массив полупроводниковых нитевидных нанокристаллов и коллоидные квантовые точки. Обнаруженная в работе нелинейная зависимость интенсивности фотолюминесценции от интенсивности возбуждающего света интерпретирована как проявление эффекта светового тушения. Предложен механизм увеличения интенсивности фотолюминесценции в пленочной структуре. **Практическая значимость.** Предложенная пленочная гетероструктура с учетом положения максимума полосы фотолюминесценции вблизи 1,3 мкм может быть перспективной в плане интеграции с волоконно-оптическими системами.

**Ключевые слова:** нитевидные нанокристаллы, квантовые точки, фотолюминесценция, гибкая электроника

**Благодарность:** синтез экспериментальных образцов был выполнен при поддержке Министерства науки и высшего образования в части Государственного задания № 0791-2020-0003. Исследования структурных свойств образцов были выполнены при поддержке гранта РФФИ № 21-72-00099. Исследования оптических свойств полученных наноструктур были выполнены в рамках Программы фундаментальных исследований НИУ ВШЭ.

**Ссылка для цитирования:** Хребтов А.И., Кулагина А.С., Данилов В.В., Драгунова А.С., Котляр К.П., Резник Р.Р., Цырлин Г.Э. Синтез и оптические свойства гетерогенной пленочной структуры на основе нитевидных нанокристаллов InP/InAsP/InP // Оптический журнал. 2022. Т. 89. № 5. С. 72–77. DOI: 10.17586/1023-5086-2022-89-05-72-77

**Коды OCIS:** 300.2530, 300.6340, 300.6470

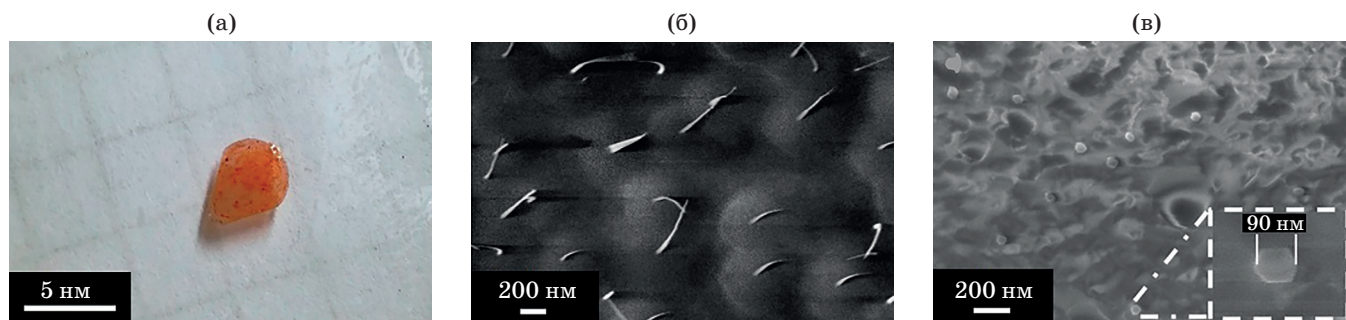
## ВВЕДЕНИЕ

Нитевидные нанокристаллы (ННК) полупроводниковых соединений III–V благодаря своим уникальным свойствам представляют большой интерес как для фундаментальных исследований, так и в плане создания на их основе функциональных электронных и оптоэлектронных приборных устройств. При этом отметим значительный прогресс в таком практически важном направлении, как гибкая электроника на основе ННК, достигнутый в последние годы. Благодаря своим механическим свойствам (упругость, гибкость) такие структуры могут выдерживать значительные деформации, что делает возможным создание пленочных оптоэлектронных устройств [1–5]. Одним из распространенных методов создания гибкой структуры с сохранением изначальной вертикальной ориентации ННК является нанесение полимера на массив ННК, выращенных на подложке, с последующим механическим отделением полученной пленки от подложки и, при необходимости, обработкой в плазме для формирования контактов к ННК [5, 6]. Ранее нами была продемонстрирована возможность роста практически 100% когерентных по отношению к кремниевой подложке ННК InP

с нановставкой (НВ) InAsP методом молекулярно-пучковой эпитаксии [7, 8]. В дальнейшем было показано, что нанесение на массив ННК InP/InAsP/InP коллоидного раствора триоктилфосфин оксида и квантовых точек CdSe/ZnS (КТ) в толуоле приводит к значительному увеличению длительности и интенсивности люминесценции НВ InAsP [9–11]. В данной работе продемонстрирована возможность создания гибкой структуры, представляющей собой массив ННК InP с НВ InAsP, внедренной в полимеризованную пленку ТОРО + КТ CdSe/ZnS, и исследованы ее морфологические и оптические свойства.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Нитевидные нанокристаллы были синтезированы методом молекулярно-пучковой эпитаксии на установке *Compact 21* фирмы *Riber*. Структурные свойства полученных ННК исследованы методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (ПЭМ-изображения приведены в работе [9]). Далее на подложку с ННК наносился раствор ТОРО + КТ CdSe/ZnS в толуоле с концентрацией КТ порядка  $10^{-5}$  М. После получасовой выдержки раствор ТОРО + КТ



**Рис. 1.** Внешний вид (а) и СЭМ-изображения пленочной структуры с внедренными ННК InP/InAsP/InP (б — верхняя сторона пленки, в — нижняя сторона пленки)

на поверхности подложки с ННК полимеризовался, образуя пленку, которая легко отделялась механически от подложки вместе с массивом ННК. Площадь пленки составляла около  $0,5 \text{ см}^2$  (рис. 1а). На рис. 1б, в представлены ее изображения с двух сторон, полученные при использовании сканирующего электронного микроскопа (СЭМ). Как видно из рисунка, сверху и снизу пленки остаются свободные концы ННК, что дает возможность нанесения электрических контактов без предварительной обработки структуры в плазме.

В спектральных исследованиях в качестве источника возбуждения использовался непрерывно излучающий лазер YLF:Nd<sup>3+</sup> с длиной волны 527 нм, мощность излучения варьировалась в диапазоне 15–100 мВт. Диаметр лазерного пучка составлял около 100 мкм. Для детектирования сигнала использовался метод синхротронного детектирования, монохроматор *Spectral Products DK-480* и одноканальный детектор InGaAs (*Sciencetech*).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

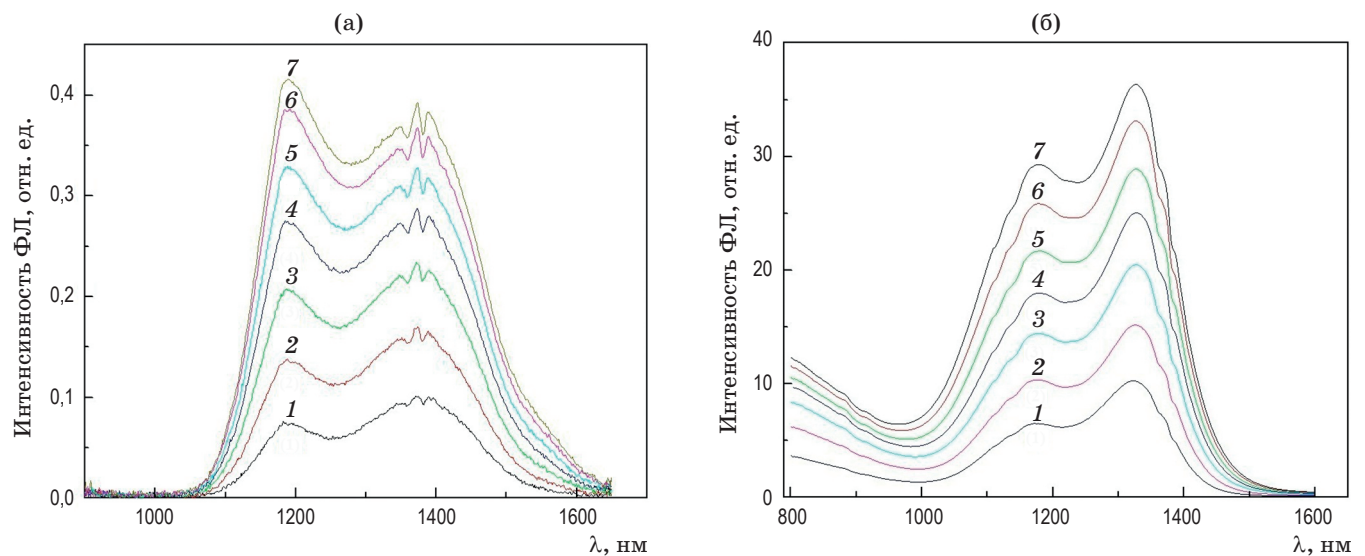
На рис. 2а, б приведены спектры фотолюминесценции (ФЛ) ННК, измеренные при разной интенсивности возбуждения. Зависимость на рис. 2а относится к гетероструктуре на подложке, зависимость на рис. 2б — в пленке, отделенной от подложки.

Напомним, что спектр люминесценции ННК включает собственно люминесценцию

НВ InAsP (полоса люминесценции в области 1,25–1,5 мкм) и полосу в области 1,0–1,2 мкм, принадлежащую радиальной квантовой яме (КЯ), которая образуется во время роста НВ InAsP. На рис. 2а обращает внимание опережающий рост интенсивности свечения в полосе КЯ относительно НВ, что указывает на отличие в фотодинамике возбуждения КЯ и НВ. Зависимость приведенной интенсивности люминесценции  $I/\varphi$  полос НВ и КЯ от плотности мощности возбуждения выражается формулой [12]

$$I/\varphi = 1 + q(\sigma_{01} + \sigma_q)\tau, \quad (1)$$

где  $q$  — плотность мощности возбуждения,  $\varphi$  — интенсивность люминесценции,  $\sigma_{01}$  — сечение поглощения,  $\sigma_q$  — эффективное сечение «светового тушения» (эффект, описанный в публикации [12] и проявляющийся в тушении люминесценции под действием интенсивного облучения),  $\tau$  — время жизни экситонного состояния. При наличии светового тушения график зависимости приведенной интенсивности ( $I/\varphi$ ) от плотности мощности возбуждающего света будет представлять собой прямую линию, угловой коэффициент которой равен  $(\sigma_{01} + \sigma_q)\tau$ . Для сравнения образцов между собой на рис. 3 построены зависимости нормированного на начальное значение отношения плотности мощности возбуждения к интенсивности люминесценции ( $I/\varphi_{\text{norm}}$ ) от плот-

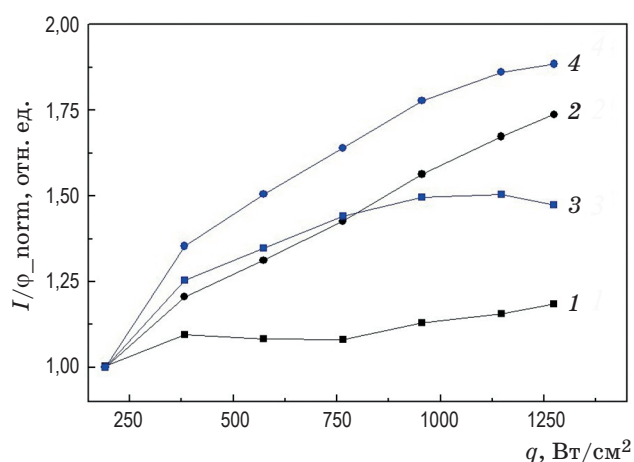


**Рис. 2.** Спектры ФЛ массива ННК InP/InAsP/InP на подложке (а) и в пленке (б) при мощности возбуждающего лазерного излучения 15 (1), 30 (2), 45 (3), 60 (4), 75 (5), 90 (6) и 100 (7) мВт

ности мощности возбуждения ( $q$ ) двух образцов — ННК на подложке и ННК в пленке. Независимость в области до  $0,8 \text{ кВт/см}^2$   $I/\varphi$  от плотности мощности возбуждения полосы КЯ гетероструктуры на подложке (рис. 3 (данные 1)) говорит об отсутствии в этом интервале процессов светового тушения. Приведенная интенсивность люминесценции (рис. 3, данные 2) полосы НВ зависит от плотности мощности возбуждающего света практически линейно. Последнее указывает на существование механизма тушения, зависящего от интенсивности возбуждения. С ростом плотности мощности возбуждения гетероструктуры в пленке характерно стремление к насыщению (рис. 3, данные 3 и 4) обеих зависимостей (КЯ и НВ). Это означает уменьшение светового тушения полосы НВ и рост интенсивности ФЛ.

В работе [11] причинами увеличения интенсивности люминесценции и длительности времен затухания ФЛ НВ InAsP при нанесении слоя ТОРО + КТ CdSe/ZnS названы как пассивация оборванных связей фосфора на поверхности ННК, так и возрастающая роль обратного переноса, заключающегося во временной локализации электронов на антисвязывающих орбиталях и гибридизирован-

ных состояниях, возникающих на межфазной границе ННК и слоя ТОРО + КТ. Приведенные выше результаты указывают также на существование еще одного механизма увеличения амплитуды люминесценции, связанного с интенсивностью возбуждения. Известно, что при облучении светом коллоидных КТ возникает так называемая ионизация КТ, когда часть носителей зарядов захватывается поверхностными ловушками или глубокими ловушками в окружающей матрице [13, 14]. Эффективность такой ионизации должна увеличиваться с ростом интенсивности возбуждающего света. В результате возникает электростатический потенциал, влияющий на энергетическое состояние барьера между НВ и КЯ. Если предположить, что он снижается, то в результате должна увеличиваться вероятность переноса возбуждения с КЯ на НВ. Это объясняет рост интенсивности ФЛ НВ и падение ФЛ КЯ (рис. 3, данные 3 и 4). В то же время известно, что одним из наиболее вероятных механизмов тушения ФЛ в наноструктурах является Оже-рекомбинация, скорость которой на порядки превышает скорость излучательной рекомбинации [15, 16]. С другой стороны, скорость процессов безызлучательного переноса возбуждения сопоставима или превышает скорость Оже-релаксации. Можно предположить, что возникающее в процессе Оже-рекомбинации заселение высокоэнергетических состояний КЯ (увеличивающееся с ростом интенсивности возбуждения) с учетом снижения барьера между КЯ и НВ в пленочном образце может вести к последующей ретрансляции возбуждения посредством безызлучательного переноса на основное состояние НВ и дальнейшей излучательной рекомбинации. Тем самым через высоковозбужденное состояние КЯ возникает дополнительный канал заселения излучающего состояния НВ, что ведет к росту интенсивности люминесценции.



**Рис. 3.** Зависимости нормированного на начальное значение отношения плотности мощности возбуждения к интенсивности люминесценции ( $I/\varphi_{\text{погн}}$ ) от плотности мощности возбуждения ( $q$ ) КЯ в гетероструктуре на подложке (1), НВ в гетероструктуре на подложке (2), КЯ в гетероструктуре в пленке (3), НВ в гетероструктуре в пленке (4). Соединительные линии проведены для наглядности

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Продемонстрирован способ получения гибкой пленочной структуры, содержащей массив полупроводниковых нитевидных нанокристаллов и коллоидные квантовые точки. Исследована зависимость интенсивности люминесценции ННК InP/InAsP/InP, внедренных

в пленку TOPO + КТ CdSe/ZnS, от интенсивности возбуждения. Обнаруженная в работе нелинейная зависимость интенсивности ФЛ от интенсивности возбуждающего света интерпретирована как проявление эффекта светового тушения. Рост интенсивности ФЛ в пленочной структуре объясняется подавле-

нием Оже-рекомбинации, связанным с ретрансляционным характером возбуждения.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Guan N., Dai X., Babichev A.V., Julien F.H., Tchernycheva M. Flexible inorganic light emitting diodes based on semiconductor nanowires // *Chem. Sci.* 2017. V. 8. P. 7904–7911.
2. Yang Y., Lin Z., Hou T., Zhang F., Wang Z.L. Nanowire-composite based flexible thermoelectric nanogenerators and self-powered temperature sensors // *Nano Research.* 2012. V. 5. № 12. P. 888–895.
3. Kang K., Cho Y., Yu K.J. Novel nano-materials and nano-fabrication techniques for flexible electronic systems // *Micromachines.* 2018. V. 9. № 6. P. 263.
4. Wang J., Muhammad H., Liu J., Yu S. Nanowire assemblies for flexible electronic devices: Recent advances and perspectives // *Advanced Materials.* 2018. V. 30. P. 1803430.
5. Dai X., Messanvi A., Zhang H., Durand C., Eymery J., Bougerol C., Julien F.H., Tchernycheva M. Flexible light-emitting diodes based on vertical nitride nanowires // *Nano Lett.* 2015. V. 15. P. 6958–6964.
6. Vershinin A.V., Soshnikov I.P., Kotlyar K.P., Kudryashov D.A., Samsonenko Y.B., Lysak V.V., Cirlin G.E. InP nanowires on Si (111) for piezotronic applications // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2021. V. 1851. P. 012014.
7. Reznik R.R., Cirlin G.E., Shtrom I.V., Khrebtov A.I., Soshnikov I.P., Kryzhanovskaya N.V., Moiseev E.I., Zhukov A.E. Coherent growth of InP/InAsP/InP nanowires on a Si (111) surface by molecular-beam epitaxy // *Techn. Phys. Lett.* 2018. V. 44. № 2. P. 112–114.
8. Cirlin G.E., Reznik R.R., Samsonenko Y.B., Khrebtov A.I., Kotlyar K.P., Ilkiv I.V., Soshnikov I.P., Kirilenko D.A., Kryzhanovskaya N.V. Phosphorus-based nanowires grown by molecular-beam epitaxy on silicon // *Semiconductors.* 2018. V. 52. № 11. P. 1416–1419.
9. Khrebtov A.I., Reznik R.R., Ubyivovk E.V., Litvin A.P., Skurlov I.D., Parfenova P.S., Kulagina A.S., Danilov V.V., Cirlin G.E. Nonradiative energy transfer in hybrid nanostructures with varied dimensionality // *Semiconductors.* 2019. V. 53. № 9. P. 1258–1261.
10. Khrebtov A.I., Kulagina A.S., Danilov V.V., Gromova E.S., Litvin A.P., Skurlov I.D., Reznik R.R., Shtrom I.V., Cirlin G.E. Luminescence photodynamics of hybrid-structured InP/InAsP/InP nanowires passivated by a layer of TOPO-CdSe/ZnS quantum dots // *Semiconductors.* 2020. V. 54. № 9. P. 1141–1146.
11. Khrebtov A.I., Danilov V.V., Kulagina A.S., Reznik R.R., Skurlov I.D., Litvin A.P., Safin F.M., Shmakov S.V., Yablonskii A.N., Cirlin G.E. Influence of TOPO and TOPO-CdSe/ZnS quantum dots on luminescence photodynamics of InP/InAsP/InP heterostructure nanowires // *Nanomaterials.* 2021. V. 11. P. 640–649.
12. Danilov V.V., Mazurenko Y.T., Vorontsova S.I. Anti-stokes excitation of luminescence of dyes by high-power radiation // *Opt. Commun.* 1973. V. 9. № 3. P. 283–286.
13. McGuire J.A., Sykora M., Robel I., Padilha L.A., Joo J., Pietryga M.J., Klimov V.I. Spectroscopic signatures of photocharging due to hot-carrier transfer in solutions of semiconductor nanocrystals under low-intensity ultraviolet excitation // *ACS Nano.* 2010. V. 4. № 10. P. 6087–6097.
14. Marceddu M., Saba M., Quochi F., Lai A., Huang J., Talapin D.V., Mura A., Bongiovanni G. Charged excitons, Auger recombination and optical gain in CdSe/CdS nanocrystals // *Nanotechnology.* 2012. V. 23. P. 015201.
15. Klimov V.I. Multicarrier interactions in semiconductor nanocrystals in relation to the phenomena of Auger recombination and carrier multiplication // *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* 2014. V. 5. № 1. P. 285–316.
16. Vaxenburg R., Rodina A., Shabaev A., Lifshiz E., Efros A.L. Nonradiative Auger recombination in semiconductor nanocrystals // *Nano Lett.* 2015. V. 5. № 1. P. 2092–2098.

### АВТОРЫ

**Артём Игоревич Хребтов** — старший научный сотрудник, Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет им. Ж.И. Алфё-

### AUTHORS

**Artem I. Khrebtov** — senior researcher, Alferov University, St. Petersburg, 194021, Russia; St. Petersburg University, St. Petersburg, 199034, Russia; Scopus

рова Российской академии наук, Санкт-Петербург, 194021, Россия; Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, 199034, Россия; Scopus ID: 6602521504; <https://orcid.org/0000-0001-5515-323X>; [khrebtovart@mail.com](mailto:khrebtovart@mail.com)

**Анастасия Сергеевна Кулагина** — кандидат физико-математических наук, научный сотрудник, Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет им. Ж.И. Алфёрова Российской академии наук, Санкт-Петербург, 194021, Россия; научный сотрудник, Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, Санкт-Петербург, 194021, Россия; Scopus ID: 57195062878; <https://orcid.org/0000-0002-9668-6398>; [a.s.panfutova@gmail.com](mailto:a.s.panfutova@gmail.com)

**Владимир Васильевич Данилов** — доктор физико-математических наук, профессор, старший научный сотрудник, Петербургский государственный университет путей сообщения Императора Александра I, Санкт-Петербург, 190031, Россия; Scopus ID: 7801827603; <https://orcid.org/0000-0003-1586-3311>; [vdanilov039@gmail.com](mailto:vdanilov039@gmail.com)

**Анна Сергеевна Драгунова** — лаборант, Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Санкт-Петербург, 190121, Россия; Scopus ID: 57205562331; <https://orcid.org/0000-0002-0181-0262>; [anndra@list.ru](mailto:anndra@list.ru)

**Константин Павлович Котляр** — младший научный сотрудник, Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет им. Ж.И. Алфёрова Российской академии наук, Санкт-Петербург, 194021, Россия; Институт аналитического приборостроения Российской академии наук, Санкт-Петербург, 190103, Россия; Scopus ID: 57092676600; <https://orcid.org/0000-0002-0305-0156>; [konstantin21kt@gmail.com](mailto:konstantin21kt@gmail.com)

**Родион Романович Резник** — кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет им. Ж.И. Алфёрова Российской академии наук, Санкт-Петербург, 194021, Россия; старший научный сотрудник, Институт аналитического приборостроения Российской академии наук, Санкт-Петербург, 190103, Россия; заведующий лабораторией, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, 199034, Россия; Scopus ID: 5703548560; <https://orcid.org/0000-0003-1420-7515>; [moment92@mail.ru](mailto:moment92@mail.ru)

**Георгий Эрнстович Цырлин** — доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией, Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет им. Ж.И. Алфёрова Российской академии наук, Санкт-Петербург, 194021, Россия; главный научный сотрудник, Институт аналитического приборостроения Российской академии наук, Санкт-Петербург, 190103, Россия; Scopus ID: 7005945087; <https://orcid.org/0000-0003-0476-3630>; [george.cirlin@mail.ru](mailto:george.cirlin@mail.ru)

ID: 6602521504; <https://orcid.org/0000-0001-5515-323X>; [khrebtovart@mail.com](mailto:khrebtovart@mail.com)

**Anastasia S. Kulagina** — PhD, researcher, Alferov University, St.-Petersburg, 194021, Russia; researcher, Ioffe Institute, St. Petersburg, 194021, Russia; Scopus ID: 57195062878; <https://orcid.org/0000-0002-9668-6398>; [a.s.panfutova@gmail.com](mailto:a.s.panfutova@gmail.com)

**Vladimir V. Danilov** — PhD, professor, senior researcher, Petersburg State Transport University, St. Petersburg, 190031, Russia; Scopus ID: 7801827603; <https://orcid.org/0000-0003-1586-3311>; [vdanilov039@gmail.com](mailto:vdanilov039@gmail.com)

**Anna S. Dragunova** — laboratory assistant, National Research University Higher School of Economics, St. Petersburg, 190121, Russia; Scopus ID: 57205562331; <https://orcid.org/0000-0002-0181-0262>; [anndra@list.ru](mailto:anndra@list.ru)

**Konstantin P. Kotlyar** — researcher, Alferov University, St.-Petersburg, 194021, Russia; IAI RAS, St. Petersburg, 190103, Russia; Scopus ID: 57092676600; <https://orcid.org/0000-0002-0305-0156>; [konstantin21kt@gmail.com](mailto:konstantin21kt@gmail.com)

**Rodion R. Reznik** — PhD, researcher, Alferov University, St. Petersburg, 194021, Russia; senior researcher, IAI RAS, St. Petersburg, 190103, Russia; head of laboratory, St. Petersburg University, St. Petersburg, 199034, Russia; Scopus ID: 5703548560; <https://orcid.org/0000-0003-1420-7515>; [moment92@mail.ru](mailto:moment92@mail.ru)

**George E. Cirlin** — PhD, head of laboratory, Alferov University, St. Petersburg, 194021, Russia; principal researcher, IAI RAS, St. Petersburg, 190103, Russia; Scopus ID: 7005945087; <https://orcid.org/0000-0003-0476-3630>; [george.cirlin@mail.ru](mailto:george.cirlin@mail.ru)