

М. В. АРТЕМЬЕВ

**КОЛЛЕКТИВНЫЕ ЭФФЕКТЫ В АНСАМБЛЯХ  
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ  
И МИКРОСТРУКТУРАХ ТИПА «КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ  
В ФОТОННЫХ ТОЧКАХ»**

**ВВЕДЕНИЕ**

Химия и физика полупроводниковых наноструктур являются в последние несколько лет одними из наиболее динамично развивающихся областей современных естественных наук. Большой интерес к различного рода искусственно создаваемым полупроводниковым структурам типа квантовых ям, квантовых проводов и квантовых точек связан с тем, что при переходе от объемных, или макроскопических, полупроводниковых структур к микро- и наноразмерным структурам их оптические, электрические, электрохимические, каталитические свойства могут коренным образом изменяться. Под полупроводниковыми наноструктурами обычно подразумеваются объекты размером менее нескольких сот нанометров (нижней границей является размер атома или молекулы, но это достаточно условно). В таких объектах, например полупроводниковых наночастицах или нанокристаллах, могут наблюдаться различные эффекты, напрямую связанные с квантовой природой материи. В частности, в последние годы получено большое количество интересных и порой необычных экспериментальных данных о существовании эффекта размерного квантования в нанокристаллах хорошо изученных полупроводниковых соединений группы  $A_2B_6$  [1, 2]. В обычных объемных полупроводниках имеется так называемая запрещенная зона, внутри которой не существует собственных разрешенных энергетических уровней для электронов и дырок. Выше и ниже по энергии запрещенной зоны электроны и дырки образуют континуум состояний, при этом экситонные состояния не учитываются и при комнатной температуре могут не приниматься во внимание. Когда размер полупроводниковой структуры, например нанокристалла, приближается или становится меньше по величине так называемого боровского радиуса экситона (связанной электрон-дырочной пары), разрешенные энергетические состояния электрон-дырочных пар становятся квантизованными по энергии, превращаясь из континуума в набор дискретных уровней. В таком случае говорят о структурах с размерным квантованием, или квантоворазмерных структурах.

Исследование физических и химических свойств квантоворазмерных структур является интересным и увлекательным не только с точки зрения познания фундаментальных свойств материи. Подобные квантоворазмерные наноструктуры находят широкое применение в современной индустрии, быту, системах связи и т. д. Например, широко используемые в настоящее время миниатюрные полупроводниковые лазеры на основе полупроводниковых гетероструктур с квантовыми ямами и квантовыми точками функционируют в системах оптоволоконной связи, проигрывателях компакт-дисков и пр. Подобные структуры производятся с использованием сложных и дорогостоящих комплексов для молекулярной эпитаксии и других современных hi-tech методов. Однако большое количество разнообразной и интересной информации о свойствах квантоворазмерных структур, в частности квантовых точек, может быть получено и на основе более простых и более дешевых в изготовлении структур из полупроводниковых нанокристаллов, получаемых методами «мокрой» коллоидной химии, лазерной абляции, испарения и т. д. Автор данной статьи в течение ряда лет занимается синтезом и изучением свойств нанокристаллов халькогенидов кадмия, цинка, ртути, поэтому главное внимание в данной работе будет уделено свойствам именно этого класса квантоворазмерных структур. Однако необходимо подчеркнуть, что обсуждаемые ниже эффекты и явления присущи не только полупроводниковым нанокристаллам, но и другим классам квантоворазмерных структур типа эпитаксиально выращиваемых квантовых ям, квантовых проводов и точек.

#### ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ИЗОЛИРОВАННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ

Подавляющее большинство исследований в области химии и физики полупроводниковых нанокристаллов, выполненное к настоящему времени, относится к свойствам индивидуальных изолированных нанокристаллов. Под изолированными нанокристаллами здесь имеется в виду ситуация, когда на их свойства не оказывают влияние соседние нанокристаллы, даже в случае плотноупакованных структур. В частности, оптические свойства нанокристаллов селенида кадмия CdSe, полученных методом термолиза соответствующих металлоорганических прекурсоров в среде высококоординирующего растворителя триоктилфосфиноксида (латинская аббревиатура TOPO), остаются практически неизменными как в сильно-разбавленных коллоидных растворах, так и в тонких плотноупакованных пленках [3]. Первоначальный интерес к оптическим и иным свойствам изолированных невзаимодействующих на электронном уровне полупроводниковых нанокристаллов связан с нетривиальными свойствами этих, по существу, неординарных объектов, в идеале обладающих свойствами мезоскопических атомов («искусственные атомы», «artificial atoms») и будучи в сотни и тысячи раз большими по размеру. Проявление коллективных свойств взаимодействующих (здесь имеется в виду не химическое, а физическое взаимодействие на электронном уровне) между собой нанокристаллов только усложнило бы общую картину индивидуальных свойств нанокристаллов. Однако за последние десять лет усилиями многих научных групп

в разных странах удалось накопить большой объем данных о свойствах изолированных полупроводниковых нанокристаллов различных соединений и с очевидностью возник вопрос: могут ли «искусственные атомы», в роли которых выступают полупроводниковые нанокристаллы, взаимодействовать (физически) между собой, образуя объекты, обладающие коллективными свойствами, наподобие двухатомных и многоатомных молекул. Вопрос этот является интересным не только с точки зрения изучения фундаментальных свойств материи. Оптические свойства ансамбля взаимодействующих нанокристаллов могут коренным образом отличаться от таковых для изолированных нанокристаллов, и это отличие может быть использовано для создания оптоэлектронных устройств нового поколения с параметрами, регулируемыми простым изменением плотности упаковки (объемной концентрации) нанокристаллов в тонких пленках.

Рассмотрим, какие явления могут происходить при переходе от изолированных нанокристаллов к ансамблю плотноупакованных взаимодействующих нанокристаллов. Необходимо подчеркнуть, что коллективные свойства в ансамблях нанокристаллов являются функцией расстояния между соседними нанокристаллами. Очевидно, что коллективные эффекты будут проявляться наибольшим образом при плотном соприкосновении соседних нанокристаллов, тогда как идеальный случай изолированного нанокристалла предполагает разделение соседних нанокристаллов на бесконечное расстояние, что, конечно же, немисливо в эксперименте. В реальном случае, как показывают предварительные эксперименты, нанокристаллы, находящиеся на расстоянии более 10 диаметров, можно с большой точностью считать изолированными [4]. При поглощении фотона (однофотонный процесс) в индивидуальном полупроводниковом нанокристалле, например CdSe, генерируется электрон-дырочная пара. При уменьшении размера нанокристалла ниже определенного параметра – боровского радиуса экситона, физические границы нанокристалла начинают играть роль потенциальных стен для волновых функций электрона и дырки, приводя к появлению эффекта размерного квантования. Электрон и дырка становятся связанными в потенциальной яме нанокристалла и приближенно могут быть описаны моделью водородоподобного атома. Такая связанная электрон-дырочная пара (экситон) обладает дискретными энергетическими уровнями, подобно атому водорода. При этом так же, как и в атоме водорода, возникают оптические переходы между различными энергетическими уровнями связанной электрон-дырочной пары. Такие оптические переходы при низких температурах теоретически должны представлять собой набор дискретных полос в спектрах поглощения. В реальных нанокристаллах всегда существуют механизмы, приводящие к уширению оптических переходов, и вместо узких дискретных полос в спектрах поглощения мы наблюдаем несколько уширенных пиков, превращающихся в сплошной спектр состояний при больших энергиях фотона. Энергия фотона оптических переходов в спектрах поглощения зависит от диаметра нанокристалла и с его уменьшением увеличивается (спектр сдвигается в голубую область). Такой голубой сдвиг является макроскопическим проявлением эффекта размерного квантования в полупроводниковых нанокристаллах и связан с увеличением потенциальной энергии экситона при увеличении глубины потенциальной ямы (уменьшении размера нанокристалла). Значительная часть исследований оптических

свойств полупроводниковых нанокристаллов в режиме сильного размерного квантования посвящена влиянию на спектры поглощения или фотолюминесценции размеров нанокристаллов, степени монодисперсности, фазового состава, состояния поверхности, окружающей среды, оптического возбуждения, внешнего электрического и магнитного поля и др. [1, 2].

Физические границы нанокристалла не являются абсолютным барьером для волновых функций электрона и дырки (потенциальная яма не является бесконечно глубокой). Вместо этого волновые функции экспоненциально спадают в окружающем пространстве за пределами нанокристаллов [5]. Хорошо известно влияние различных внешних факторов (состав газовой атмосферы, наличие особого сорта молекул, присутствие растворителя), наличия поверхностной стабилизирующей оболочки из органических и неорганических соединений на квантовый выход фотолюминесценции ряда полупроводниковых нанокристаллов в тонких пленках и коллоидных растворах. В частности, присутствие молекул пиридина в растворе или на поверхности нанокристаллов CdSe приводит к тушению экситонной фотолюминесценции нанокристаллов. Наличие же на поверхности нанокристаллов CdSe эпитаксиальной оболочки ZnS или CdS практически полностью подавляет негативное влияние посторонних молекул пиридина [6]. Указанный эффект является доказательством того, что волновые функции электрона или дырки могут перекрываться с таковыми от посторонних молекул, приводя к эффективному переносу энергии от экситона к молекуле-тушителю фотолюминесценции. Наличие же на поверхности нанокристалла оболочки из более широкозонного материала (ZnS, CdS) приводит к появлению дополнительного потенциального барьера для волновых функций и существенному уменьшению вероятности их взаимодействия с волновыми функциями посторонних молекул.

#### **КОЛЛЕКТИВНЫЕ ЭФФЕКТЫ В АНСАМБЛЯХ ПЛОТНОУПАКОВАННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ**

Предположим теперь, что в отсутствие посторонних молекул полупроводниковые нанокристаллы в режиме сильного размерного квантования начинают сближаться. В эксперименте это можно реализовать путем увеличения объемной концентрации нанокристаллов в тонких пленках за счет уменьшения концентрации пленкообразующего агента (полимера и др.). В предельном случае мы получим структуру из плотноупакованных, соприкасающихся друг с другом нанокристаллов. Однако реальные нанокристаллы практически всегда содержат на поверхности монослой молекул-стабилизаторов (меркаптосоединения, ТОРО, пиридин и т. д.). Ниже будет показано, что наличие такого разделительного слоя между нанокристаллами может негативным образом повлиять на формирование коллективных состояний в ансамблях плотноупакованных нанокристаллов. В случае плотноупакованных нанокристаллов априори следует ожидать возможность перекрытия волновых функций электронов и дырок соседних нанокристаллов с образо-

ванием коллективных электронных или дырочных уровней, между которыми также возможны оптические переходы, наблюдаемые в спектрах поглощения.

Для экспериментальной проверки изложенной выше гипотезы о возможности формирования коллективных электронных состояний в ансамблях плотноупакованных нанокристаллов специальным образом были синтезированы ультрамалые нанокристаллы селенида кадмия диаметром около 1,8 нм, содержащие на поверхности монослой из молекул пиридина в качестве стабилизатора. Выбор данного типа нанокристаллов диктовался необходимостью соблюдения двух основных параметров для наблюдения коллективных эффектов: малой эффективной массы электронов и дырок вместе с достаточно большим борновским радиусом экситона; высокой монодисперсностью нанокристаллов, т. е. возможно более узким распределением по размерам. Соблюдение первого параметра вкупе со сверхмалыми размерами нанокристаллов должно обеспечить режим сильного размерного квантования и, как следствие, значительную протяженность волновых функций электронов и дырок за пределы отдельного нанокристалла. В этом плане нанокристаллы селенида кадмия удобны также и тем, что даже для очень малых нанокристаллов полосы экситонного поглощения лежат в видимой области, что удобно для наблюдения. Что касается необходимости соблюдения высокой монодисперсности нанокристаллов, то этот параметр является наиболее существенным для наблюдения коллективных эффектов. Широкое распределение по размерам нанокристаллов, получаемое при обычных методах синтеза, приводит к тому, что из-за голубого сдвига полос экситонного поглощения в нанокристаллах при уменьшении их размеров возникает так называемое неоднородное уширение полос поглощения. Экситонные полосы размываются и вместо острых пиков наблюдаются слабо выраженные пологие максимумы и минимумы в спектрах поглощения, что серьезным образом затрудняет наблюдение достаточно тонких оптических эффектов, связанных с появлением коллективных состояний в ансамблях нанокристаллов.

Метод синтеза высокомонодисперсных нанокристаллов CdSe основан на реакции между ацетатом кадмия и селеномочевинной в пиридине при температуре 80–90 °С и интенсивном перемешивании. Концентрация ионов кадмия составляет  $10^{-4}$ – $10^{-2}$  М и соотношение концентраций  $\text{Cd}^{2+}$ : селеномочевина должна составлять 2:1. Формирующиеся нанокристаллы CdSe образуют желто-оранжевый коллоидный раствор в пиридине [4]. Нанокристаллы стабилизированы оболочкой из молекул пиридина, связанных с поверхностными атомами кадмия. Спектр оптического поглощения при комнатной температуре коллоидного раствора, в котором нанокристаллы можно рассматривать как полностью изолированные, представляет собой серию острых пиков ниже 400 нм. Ширина первого пика при  $\lambda = 380$  нм менее 10 нм, что говорит о высокой монодисперсности нанокристаллов. Методом широкоугольной дифракции рентгеновских лучей установлено, что средний размер нанокристаллов составляет 1,6–1,8 нм, кристаллическая структура преимущественно гексагональная с возможными искажениями вследствие сверхмалого размера нанокристаллов. Оптические и структурные свойства синтезированных нанокристаллов CdSe практически совпадают с литературными данными для аналогичных нанокристаллов, синтезированных по другим методикам [7]. На основании этих данных сделан вывод, что нанокристаллы CdSe, синтезированные в пиридине,

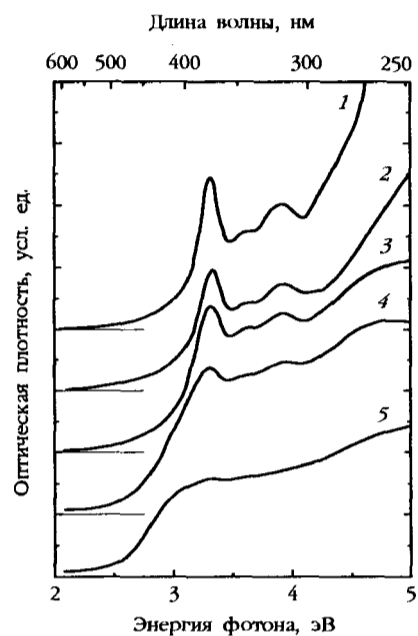


Рис. 1. Спектры поглощения (300 К) тонких пленок нанокристаллов CdSe с различной объемной концентрацией ПЭГ в пленках:  
1 – 37%; 2 – 18%; 3 – 3%; 4 – 1%;  
5 – 0%

представляют собой кластеры так называемого «магического» размера с ядром  $(\text{CdSe})_{40}$ , окруженным оболочкой из молекул пиридина. «Магический» размер соответствует термодинамически стабильному кластеру с полностью заполненной оболочкой. Таким образом, присутствие молекул пиридина в процессе синтеза приводит к формированию нанокристаллов CdSe строго определенных размеров, и требование высокой монодисперсности нанокристаллов для наблюдения коллективных эффектов соблюдается автоматически.

Тонкопленочные образцы для изучения оптических свойств ансамблей CdSe нанокристаллов с различной плотностью упаковки готовились путем нанесения коллоидного раствора нанокристаллов в пиридине на поверхность кварцевых стекол и высушивании при комнатной температуре. Для получения тонких пленок с изолированными нанокристаллами в коллоидный раствор добавлялось расчетное количество связующего полимера полиэтиленгликоля (ПЭГ), образующего на поверхности кварцевых подложек прозрачные пленки высокого оптического качества с внедренными нанокристаллами CdSe. Среднее расстояние между нанокристаллами регулировалось путем изменения относительной концентрации ПЭГ в коллоидном растворе и соответственно в пленке. Необходимо подчеркнуть, что реальное расположение нанокристаллов в пленке ПЭГ является случайным с некоторым распределением по расстояниям между нанокристаллами от плотно контактирующих, до весьма удаленных друг от друга. Среднее расстояние между нанокристаллами в каждом образце вычислялось исходя из объемной концентрации нанокристаллов и ПЭГ.

На рис. 1 представлены спектры поглощения тонких пленок нанокристаллов CdSe, содержащих различное количество ПЭГ в качестве связующего.

При объемной концентрации ПЭГ в пленках нанокристаллов более 40% в спектрах поглощения наблюдается узкий пик поглощения около 380 нм и несколько более широких пиков при меньших длинах волн. Причем дальнейшее повышение концентрации ПЭГ не приводит к каким-либо заметным изменениям в спектрах. Следовательно, при указанных концентрациях ПЭГ в пленках можно говорить о наличии изолированных нанокристаллов CdSe, и оптические спектры таких пленок характеризуют свойства ансамбля невзаимодействующих нанокристаллов. Уменьшение объемной концентрации ПЭГ ниже примерно 20% приводит к заметному уширению полос поглощения и их сдвигу в красную область (область больших длин волн, или меньших энергий фотона). При полном отсутствии ПЭГ в пленках, когда нанокристаллы образуют плотноупакованный ансамбль, спектр

поглощения является практически бесструктурным и напоминает спектр объемного полупроводника. Такая эволюция спектров поглощения нанокристаллов CdSe с увеличением их объемной концентрации в пленках свидетельствует о существенном изменении структуры энергетических уровней нанокристаллов при их взаимодействии. Как уже говорилось выше, в силу эффекта размерного квантования изолированные нанокристаллы CdSe обладают дискретными энергетическими уровнями, что проявляется в спектрах в виде узких полос поглощения. При уменьшении расстояния между нанокристаллами волновые функции электронов и дырок соседних нанокристаллов начинают перекрываться, образуя коллективные состояния. Исходные индивидуальные дискретные энергетические уровни трансформируются в коллективные миниподуровни, что приводит к значительному уширению оптических переходов, что и наблюдается в эксперименте. Поскольку эффективная масса электрона в CdSe значительно меньше массы дырки, можно говорить о формировании преимущественно коллективных делокализованных электронных состояний, тогда как дырочные состояния остаются локализованными в пределах отдельного нанокристалла. Следует отметить, что делокализация электронных состояний имеет место, по-видимому, в пределах определенного ансамбля или перколяционного кластера нанокристаллов, состоящего из небольшого количества ближайших соседей. Поскольку расположение нанокристаллов в плотноупакованной пленке является случайным, дальнедействующая делокализация, например, в пределах всего образца невозможна.

Формирование коллективных делокализованных электронных состояний в тонких пленках плотноупакованных нанокристаллов CdSe является исключительно чувствительным к расстоянию между нанокристаллами. Достаточно отметить, что изменение концентрации ПЭГ от 0 до 37% на рис. 1 соответствует увеличению среднего расстояния между нанокристаллами всего на 1,5–2 нм. Поскольку процесс формирования коллективных состояний является функцией размера нанокристаллов и расстояния между ними, было проведено теоретическое моделирование влияния этих параметров на степень делокализации электронных состояний в нанокристаллах CdSe [8]. В качестве модели рассматривалась система из 3375 ( $15^3$ ), расположенных в ячейках фрагмента кубической решетки со стороной  $15L$ . Для того чтобы учесть случайное распределение нанокристаллов в пленке, неупорядоченное расположение потенциальных ям в модели задавалось по усеченному гауссовому закону для их координат относительно узлов регулярной кубической решетки размером  $L$ . Причем максимальное отклонение не превышает  $L/2$ , равного среднему расстоянию между нанокристаллами. Для расчетов использовалась эффективная масса электронов в объемном селениде кадмия. На рис. 2 представлена трехмерная диаграмма зависимости числа делокализованных состояний от радиуса нанокристаллов (потенциальных ям) и среднего расстояния между ними.

Если проанализировать число делокализованных состояний в зависимости от параметра  $R/L$ , то модель предсказывает, что для больших нанокристаллов ( $R = 1,5\text{--}2$  нм) существенная делокализация наступает при  $R/L$  близком к 0,5. Это значение близко к величине 0,52, соответствующей плотнейшей упаковке шаров одинакового диаметра в простую кубическую решетку. Это означает, что для нанокристаллов CdSe диаметром более 4 нм практически невозможно получить

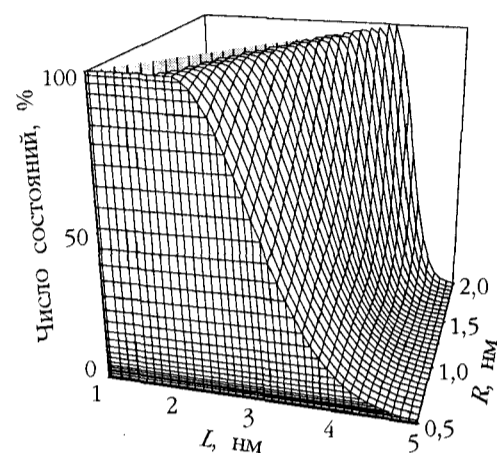


Рис. 2. Теоретическое число делокализованных электронных состояний в модели трехмерной решетки потенциальных ям, представляющих нанокристаллы CdSe в зависимости от радиуса  $R$  и среднего расстояния  $L$  между нанокристаллами

перекрывании волновых функций электронов на таком расстоянии является пренебрежимо малой, и делокализации электронных состояний не происходит. С другой стороны, для нанокристаллов с диаметром менее 2 нм 75 %-ная делокализация электронных состояний наступает при значении параметра  $R/L < 0,3$ , что соответствует значению объемной доли нанокристаллов CdSe менее 0,1. В этом случае необходима существенно менее плотная упаковка нанокристаллов в тонких пленках для делокализации электронных состояний, что подтверждается экспериментальными данными на рис. 1.

Наличие коллективных делокализованных состояний в ансамблях плотноупакованных нанокристаллов CdSe проявляется не только в уширении спектров поглощения. Спектры возбуждения фотолюминесценции (ФЛ) плотноупакованных нанокристаллов также отличаются от аналогичных спектров изолированных частиц CdSe. Хорошо известно явление симбатного сдвига максимума в спектрах возбуждения ФЛ нанокристаллов CdSe с изменением зондирующей длины волны ФЛ. Это явление также есть результат эффекта размерного квантования в ансамбле нанокристаллов с конечным распределением по размерам. Более крупные нанокристаллы в ансамбле эффективно возбуждаются и переизлучают в более длинноволновой области спектра по сравнению с более мелкими. В ансамбле же плотноупакованных нанокристаллов ввиду наличия коллективных электронных состояний происходит эффективный перенос энергии от более мелких возбужденных нанокристаллов к более крупным, и в конечном итоге в основном эти нанокристаллы участвуют в формировании спектра ФЛ. Вследствие этого спектр возбуждения ФЛ плотноупакованных нанокристаллов практически не зависит от зондирующей длины волны ФЛ [9].

Другим интересным следствием возникновения коллективных состояний в плотноупакованных нанокристаллах является необычный оптический отклик в сильных

заметно делокализованные электронные состояния даже при максимально плотной упаковке при полном соприкосновении нанокристаллов. Подобный результат, по-видимому, объясняет, почему эффекты делокализации в ансамблях нанокристаллов CdSe не наблюдались ранее в других экспериментах [3]. Большинство исследований оптических свойств ансамблей плотноупакованных нанокристаллов CdSe проводилось с частицами диаметром от 3 до 5 нм и более, имевших на поверхности стабилизирующий монослой молекул ТОРО. Длина молекул ТОРО составляет около 1 нм, что для двух соприкасающихся нанокристаллов дает в сумме минимально достижимое расстояние между стенками нанокристаллов около 2 нм. Для больших нанокристаллов вероятность



электрических полях. Известно, что под влиянием постоянного или переменного электрического поля при напряженности, близкой порогу пробоя ( $10^5$ – $10^6$  В/см), полосы поглощения нанокристаллов уширяются, уменьшаются по амплитуде и сдвигаются в длинноволновую область вследствие квантоворазмерного эффекта Штарка [1]. В тонких пленках плотноупакованных нанокристаллов приложение постоянного электрического поля, наоборот, вызывало увеличение амплитуды полос поглощения без заметного спектрального сдвига [9]. Предполагается, что сильное электрическое поле способно разрушать делокализованные электронные состояния в ансамблях плотноупакованных нанокристаллов, приводя к локализации состояний в пределах отдельных нанокристаллов, и оптический отклик от плотноупакованных нанокристаллов в сильном поле приближается к таковому для изолированных частиц в отсутствие поля. Другими словами, в сильном электрическом поле спектр поглощения  $S$  на рис. 1 частично трансформируется в спектр  $I$ . Обнаруженный сильный электрооптический эффект в тонких пленках плотноупакованных нанокристаллов CdSe позволяет использовать такие структуры в качестве быстрых электрооптических затворов, когда коэффициент пропускания света может изменяться в соответствии с приложенным внешним электрическим полем.

#### КОЛЛЕКТИВНЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В МИКРОСТРУКТУРАХ ТИПА «КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ В ФОТОННЫХ ТОЧКАХ»

В предыдущем параграфе рассматривалось явление делокации электронных состояний в качестве примера коллективных эффектов в ансамблях плотноупакованных нанокристаллов CdSe. Формирование делокализованных состояний оказывает особенно сильное влияние на свойства оптических переходов, связанных с поглощением фотонов, и проявляется в заметном изменении спектров поглощения нанокристаллов при увеличении их объемной концентрации. В последние годы возник интерес к совершенно новому типу коллективных эффектов с участием ансамблей квантовых точек, в том числе полупроводниковых нанокристаллов. В таких эффектах основную роль играют оптические переходы с испусканием фотонов, а также искусственные структуры под названием сферических микрорезонаторов, или фотонных точек. В качестве фотонных точек могут выступать непоглощающие бездефектные стеклянные, пластиковые или иные микросферы, обладающие идеально гладкой поверхностью. Диаметр микросферы может колебаться от нескольких микрон до сотен микрон и более. Поместим внутрь такой микросферы точечный источник света (люминесцирующую молекулу, атом, квантовую точку или нанокристалл). Если микросфера стеклянная и находится на воздухе или в вакууме, то из-за разницы в показателях преломления стекла ( $n_1$ ) и окружающей среды ( $n_2$ ) реализуется эффект полного внутреннего отражения (при  $n_1 > n_2$ ), и свет начинает циркулировать внутри такой микросферы (без учета затухания). Наиболее важным моментом является процесс интерференции световой волны внутри микросферы. Если вдоль периметра микросферы укладывается целое число длин волн, то имеет место позитивная интерференция, и свет с данной длиной волны может существовать внутри микросферы, т. е.

имеется разрешенное состояние или мода для данной длины волны или энергии фотона. В случае нецелых длин волн происходит негативная интерференция, и состояния для этих длин волн являются запрещенными. Таким образом, если точечный источник имеет широкополосный спектр излучения (белый свет), то, будучи помещенным в сферический микрорезонатор, результирующий спектр будет представлять собой набор дискретных полос, соответствующий разрешенным модам в данной микросфере. Другими словами, вместо сплошного спектра фотонных состояний в вакууме, в сферическом микрорезонаторе фотонные состояния являются дискретными, т. е. квантуются [10]. Это позволило назвать сферические микрорезонаторы «фотонными точками» по аналогии с квантовыми точками, в которых имеет место квантование энергии электронных состояний. Структура фотонных мод внутри сферического микрорезонатора, их плотность, спектральная ширина, зависят главным образом от диаметра микросферы и в меньшей степени от искажений формы, дефектов. В частности, любые дефекты в материале микросферы, значительная шероховатость поверхности приводит к затуханию мод и возрастанию фонового оптического отклика. Изменяя диаметр микросферы на доли микрона, можно изменить длины волн фотонных мод в широких пределах, заставляя их перемещаться по всей видимой области спектра.

Рассмотрим случай, когда в качестве излучающих точек внутри сферического резонатора помещены нанокристаллы CdSe (квантовые точки) [11]. Отдельный изолированный нанокристалл CdSe имеет узкую полосу ФЛ со спектральной полушириной около 10 нм при комнатной температуре и менее 1 нм ниже 20 К. Результирующий спектр ФЛ ансамбля нанокристаллов уширен по сравнению со спектром единичного нанокристалла примерно в 4 раза вследствие определенной полидисперсности ансамбля нанокристаллов и спектрального сдвига полос поглощения и ФЛ нанокристаллов с изменением их размера вследствие эффекта размерного квантования. С другой стороны, для стеклянной микросферы диаметром около 10 микрон спектральная полуширина фотонных мод может составлять менее 1 Å. Таким образом, если полоса ФЛ нанокристалла совпадает с конкретной фотонной модой в микросфере, в таком нанокристалле может произойти излучательная рекомбинация электрон-дырочной пары в нанокристалле с высвечиванием фотона. В случае отсутствия соответствующей фотонной моды для полосы ФЛ нанокристалла электрон-дырочная пара должна рекомбинировать безызлучательно, и ФЛ нанокристалла будет подавлена [12].

Существует теоретическое описание различных явлений в сферических микрорезонаторах в рамках квантовой электродинамики, но его рассмотрение не входит в рамки данной работы. Необходимо отметить два аспекта этих явлений, которые дают представление о коллективных эффектах в структурах типа «квантовые точки в фотонных точках». Во-первых, подавление ФЛ отдельных нанокристаллов, находящихся в нерезонансных условиях по отношению к существующим фотонным модам, не обязательно должно приводить только к безызлучательной рекомбинации. Возможен также ферстеровский перенос энергии на соседние более крупные нанокристаллы, находящиеся в резонансных условиях. Тогда сферический микрорезонатор будет играть роль концентратора излучения нанокристаллов в несколько отдельных узких мод, что является исключительно перспек-

тивным для получения лазерной генерации в микросферах, допированных нанокристаллами. Во-вторых, при определенных условиях (спектральная ширина ФЛ единичных нанокристаллов, сравнимая с шириной фотонной моды, и последняя значительно меньше  $1 \text{ \AA}$ ) скорость излучательной рекомбинации в нанокристаллах внутри микрорезонатора может возрастать многократно по сравнению с нанокристаллами вне резонатора (эффект Перселла (Purcell effect)) [10, 13]. Другими словами, присутствие фотонной моды вынуждает оптически возбужденный нанокристалл высветить фотон гораздо быстрее, чем это характерно для спонтанного излучения в обычных условиях. Реализация эффекта Перселла в структурах типа «квантовые точки в фотонных точках» позволила бы получить сферические микрорезонаторы с практически беспороговым оптическим возбуждением, что является исключительно интересной фундаментальной и практической задачей. Необходимо отметить, что все сказанное выше будет справедливо не только для нанокристаллов, но и других типов квантовых точек, квантовых ям, проводов, ансамблей молекул и атомов, помещенных в сферические микрорезонаторы.

Экспериментальная реализация структуры типа «квантовые точки в фотонных точках» первоначально осуществлялась с попыток внедрения нанокристаллов (CdSe)ZnS в полимерные микросферы на основе полиметилметакрилата [11]. Формула (CdSe)ZnS означает, что нанокристаллы представляли собой структуру типа ядро-оболочка, где в качестве ядра служит нанокристалл CdSe, покрытый оболочкой из нескольких эпитаксиальных слоев ZnS. Как уже говорилось в первом разделе, формирование на поверхности ядра CdSe оболочки из более широкозонного материала, в данном случае ZnS, снижает вероятность безызлучательной рекомбинации электрон-дырочных пар в нанокристалле. Наличие оболочки приводит к значительному увеличению квантового выхода ФЛ (до 80 % при комнатной температуре) и высокой фотостабильности нанокристаллов в процессе их оптического возбуждения мощными лазерными пучками [6]. Нанокристаллы (CdSe)ZnS синтезировались по известной методике, включающей в себя последовательный термолиз металлоорганических прекурсоров кадмия и селена, а затем цинка и серы в среде высококипящего координирующего растворителя ТОРО [14]. Полученные нанокристаллы в виде коллоидного раствора в тетрагидрофуране представляли собой ядро CdSe диаметром около 4 нм, покрытое примерно двумя слоями ZnS. Оценить размеры ядра и оболочки с большей точностью не представлялось возможным. Нанокристаллы обладали интенсивной ФЛ с квантовым выходом около 50 % при комнатной температуре. Максимум полосы ФЛ находился при  $\lambda = 590 \text{ нм}$ , и спектральная полуширина составляла около 40 нм.

В качестве сферических микрорезонаторов использовались стеклянные микросферы фирмы Polysciences, Inc. диаметром 3–20 микрон. Поскольку введение нанокристаллов (CdSe)ZnS внутрь стеклянных сфер невозможно, была разработана методика химического пришивания нанокристаллов к поверхности стеклянных микросфер через бифункциональные соединения класса меркаптосиланов. Весь процесс проходил в два этапа. На первом этапе суспензия стеклянных микросфер в сухом толуоле обрабатывалась 3-меркаптопропилтриметоксисиланом (МПТМС, 1 %-ный раствор в толуоле) при  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 10–20 мин. На этой стадии силанольные группировки реагируют с гидроксильными группами на поверхности

стекла с отщеплением метанола. В результате на поверхности стекла образуется монослой молекул МПТМС со свободными меркаптогруппами, ориентированными вовне. Затем следует четырехкратная очистка суспензии микросфер от избытка МПТМС путем центрифугирования и редиспергирования в свежей порции толуола. На второй стадии к суспензии микросфер, покрытых монослоем МПТМС в толуоле, прибавляется необходимый объем коллоидного раствора нанокристаллов (CdSe)ZnS в гексане и смесь перемешивается в течение 5–20 мин на магнитной мешалке. На этой стадии меркаптогруппы молекул МПТМС на поверхности микросфер реагируют с поверхностными атомами цинка нанокристаллов с образованием прочной химической связи. В результате поверх монослоя МПТМС формируется субмонослой нанокристаллов (CdSe)ZnS, прочно связанных с поверхностью стеклянных микросфер через молекулы МПТМС. Количество нанокристаллов, связываемых с поверхностью микросфер, зависит от концентрации нанокристаллов в растворе и времени реакции и может быть легко контролируемо от единичных нанокристаллов на микросферу до практически монослоя, включающего тысячи нанокристаллов на микросферу. В заключение производится четырехкратная очистка суспензии микросфер от несвязанных нанокристаллов методом центрифугирования и повторного редиспергирования в свежей порции тетрагидрофурана. Суспензия очищенных микросфер наносится на поверхность кварцевых подложек, и растворитель испаряется при комнатной температуре, оставляя на поверхности единичные изолированные микросферы, покрытые нанокристаллами (CdSe)ZnS.

В работе исследовались спектры ФЛ при комнатной и криогенной температурах с высоким пространственным разрешением и спектры затухания ФЛ с пикосекундным разрешением. Данные исследования проводились в группе профессора У. Воггон, Германия. На рис. 3 приведены спектры микро-ФЛ (фотолюминесценция с пространственным разрешением) стеклянной микросферы, покрытой слоем нанокристаллов (CdSe)ZnS, а также для сравнения спектр ФЛ ансамбля нанокристаллов в тонкой пленке на плоской поверхности.

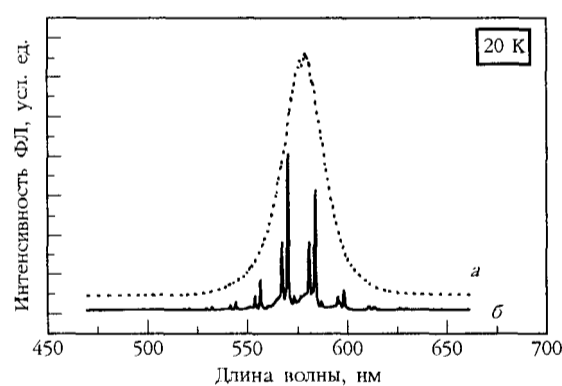


Рис. 3. Спектры микро-ФЛ тонкой пленки нанокристаллов (CdSe)ZnS (а) и стеклянной микросферы диаметром 7 мкм, покрытой субмонослоем нанокристаллов (CdSe)ZnS (б)

Исходная широкая бесструктурная полоса ФЛ нанокристаллов (CdSe)ZnS трансформируется в набор узких дискретных полос при помещении нанокристаллов на поверхность микросферы. Каждая полоса соответствует определенной моде сферического микрорезонатора. Обращает на себя внимание почти полное отсутствие сигнала ФЛ между разрешенными модами. В частности, ФЛ нанокристаллов в области  $\lambda = 575$  нм практически полностью подавлена и возбужденные электрон-дырочные пары либо рекомбинируют безызлучательно, либо

с передачей энергии на соседние нанокристаллы, чья длина волны ФЛ совпадает с разрешенными модами.

Особый интерес в изучении свойств структур типа «квантовые точки в фотонных точках» представляет возможность получения лазерной генерации при комнатной температуре и оптическом возбуждении маломощными источниками света. Проведено исследование влияния мощности возбуждающего лазерного излучения на спектры ФЛ стеклянных микросфер, покрытых слоем нанокристаллов (CdSe)ZnS [12]. В качестве источника излучения использовался перестраиваемый непрерывный  $Ag^+$  лазер мощностью 50 мВт. Обнаружено, что при комнатной температуре спектры ФЛ некоторых микросфер (примерно 1% от общего числа) обладают нелинейным поведением спектров ФЛ с ростом интенсивности накачки. Наблюдается эффект селекции мод, когда некоторые из них растут суперлинейно с увеличением мощности накачки, а другие практически линейно или выходят на насыщение. Хотя коэффициент суперлинейности невелик,  $\ln(I_{ФЛ}) \sim a \ln(I_{накачки})$ ,  $a \sim 1,15$ , однако при этом наблюдается отчетливая пороговая зависимость интенсивности ФЛ, что в целом является определенным свидетельством в пользу возбуждения лазерной генерации в микросферах при интенсивности возбуждающего излучения около 10 Вт/см.

Одним из наиболее интересных экспериментальных результатов является прямое наблюдение эффекта Перселла в стеклянных микросферах, покрытых слоем нанокристаллов (CdSe)ZnS. С использованием пикосекундной стрек-камеры (streak camera) были изучены спектры затухания ФЛ при 20 К микросфер, покрытых нанокристаллами, и тонких пленок нанокристаллов на поверхности плоских кварцевых подложек. С учетом того, что при низкой температуре квантовый выход ФЛ нанокристаллов (CdSe)ZnS приближается к 100%, кривые затухания ФЛ позволили определить время жизни возбужденных электрон-дырочных пар в нанокристаллах около 1 нс. Для двух образцов на одной и той же длине волны, соответствующей разрешенной фотонной моде микросферы, было обнаружено примерно четырехкратное увеличение скорости излучательной рекомбинации для нанокристаллов на поверхности микросферы по сравнению с нанокристаллами на плоской подложке. Такое увеличение скорости рекомбинации находится в прямом согласии с выводами теоретических предсказаний Перселла, сделанных еще в 1946 г. для диапазона радиоволн [13].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Появление коллективных состояний в структурах, содержащих полупроводниковые нанокристаллы, существенным образом влияет на физические свойства последних. Делокализация электронных состояний в ансамблях плотноупакованных нанокристаллов позволяет рассматривать такие объекты как промежуточные между изолированными квантовыми точками и соответствующими объемными полупроводниками. Проявление необычных электрооптических свойств в плотноупакованных нанокристаллах делает их перспективными для практических приложений в качестве активных оптических затворов. С другой стороны, наличие

коллективных электронных и фотонных состояний в структурах типа «квантовые точки в фотонных точках» позволяет управлять эмиссионными свойствами полупроводниковых нанокристаллов, включая практически беспороговую лазерную генерацию при комнатной температуре. Изучение физических свойств таких необычных искусственно созданных объектов стало возможным благодаря бурному развитию в последние годы химических методов получения новых материалов и структур с заданными свойствами. Получение и исследование квантоворазмерных объектов, включая различные полупроводниковые нанокристаллы, является той областью науки, где химия и физика могут особенно успешно сотрудничать.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Woggon U.* Optical properties of semiconductor quantum dots. Berlin, 1997.
2. *Garonenko S. V.* Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals. Cambridge, 1998.
3. *Kagan C. R., Murray C. B., Bawendi M. G.* // *Phys. Rev. B.* 1996. P. 8633–8643.
4. *Artemyev M. V., Bibik A. I., Gurinovich L. I. et al.* // *Phys. Rev. B.* 1999. P. 1504–1506.
5. *Banyai L., Koch S. W.* Semiconductor Quantum Dots. Singapore, 1993. P. 194–200.
6. *Peng X., Schlamp M. C., Kadavanich A. V., Alivisatos A. P.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1997. P. 7019–7029.
7. *Ptatschek V., Schmidt T., Lerch M. et al.* // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1998. P. 85–94.
8. *Артемьев М. В., Бибик А. И., Гуринович Л. И., Гапоненко С. В.* // Докл. НАН Беларуси. 1999. С. 45–47.
9. *Artemyev M. V., Woggon U., Jaschinski H. et al.* // *J. Phys. Chem. B.* 2000. P. 11617–11621.
10. *Chang R. K., Chamillo A. J.* // *Advanced Series in Appl. Physics V. 3.* World Scientific. Singapore, 1996.
11. *Artemyev M. V., Woggon U., Wannemacher R.* // *Appl. Phys. Lett.* 2001. P. 1032–1034.
12. *Artemyev M. V., Woggon U., Wannemacher R. et al.* // Принято к опубликованию в *Nanoletters.* 2001.
13. *Purcell E. M.* // *Phys. Rev.* 1946. P. 681.
14. *Hines M. A., Guyot-Sionnest P.* // *J. Phys. Chem.* 1996. P. 468–471.