

Безызлучательный перенос экситонов по механизму Фёрстера в гибридных структурах КТ InAs/AlAs – молекулы красителя

Т. С. Шамирзаев¹⁾, Д. В. Дмитриев, Л. Л. Свешникова, П. Тронк⁺²⁾

Институт физики полупроводников им. Ржанова СО РАН, 630090 Новосибирск, Россия

⁺ LPEM, Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles, 75005 Paris, France

Поступила в редакцию 11 октября 2011 г.

После переработки 27 октября 2011 г.

В работе изучался резонансный перенос экситонов по механизму Фёрстера от самоорганизованных квантовых точек InAs/AlAs к молекулам цианинового красителя, нанесенным на поверхность структуры. Показано, что эффективность передачи экситона изменяется после взаимодействия молекул цианинового красителя с хлороформом из-за изменения дипольного момента молекул красителя.

Резонансный перенос экситонов между коллоидными квантовыми точками (КТ) интенсивно изучался в последние годы с целью создания новых биохимических сенсоров [1]. Экситон, локализованный в КТ-доноре, может безызлучательно передаваться КТ-акцептору посредством резонансного диполь-дипольного взаимодействия (так называемая передача экситона по механизму Фёрстера). Эффективность переноса экситона по этому механизму определяется взаимной ориентацией дипольных моментов и расстоянием между донором и акцептором [2]. Для активно изучаемых в настоящее время коллоидных КТ, высаженных из раствора на твердотельную подложку [3], ориентация дипольного момента экситона в различных КТ произвольна. Поэтому при переносе экситонов между такими КТ имеет место усреднение по направлению дипольного момента экситонов. Другая интересная система, в которой активно изучается перенос экситонов по механизму Фёрстера, состоит из коллоидных КТ (доноров) и органических молекул (акцепторов) [4]. Эффективность переноса экситона от КТ к органической молекуле может изменяться при взаимодействии молекулы с окружающей средой из-за изменения ориентации и/или величины её дипольного момента. Однако из-за неопределенности ориентации дипольного момента экситона в коллоидных КТ трудно определить, какая из этих причин приводит к изменению эффективности передачи экситона.

В нашей недавней работе мы впервые продемонстрировали перенос экситона по механизму Фёрстера в гетероструктурах с парами вертикально связанных самоорганизованных InAs/Al(Ga)As КТ [5]. Про-

странственная ориентация дипольного момента экситона, локализованного в любой из ансамбля самоорганизованных КТ, одинакова и однозначно задается осью симметрии КТ, совпадающей с направлением эпитаксиального роста гетероструктуры [6].

В данной работе мы впервые демонстрируем передачу экситонов от самоорганизованных КТ InAs/AlAs к молекулам цианинового красителя, расположенным на поверхности гетероструктуры с КТ, по механизму Фёрстера. Взаимодействие молекул цианинового красителя с хлороформом уменьшает эффективность безызлучательного резонансного переноса экситона от КТ-донора к молекуле красителя. Изменение эффективности переноса экситонов однозначно связано с изменением дипольного момента молекул цианинового красителя. Наблюдаемое явление может быть использовано для создания детекторов химических веществ.

Гибридные структуры, изучаемые в данной работе, формировались на основе гетероструктур с самоорганизованными InAs/AlAs КТ, покрытых слоем молекул цианинового красителя (1,1',3,3',3'-Hexamethyindotricarbocyanine iodide) $C_{29}H_{33}N_2I$ [7]. Самоорганизованные InAs КТ выращивались методом молекулярно-лучевой эпитаксии на полуизолирующих подложках GaAs ориентации (001) в установке Riber-32P. Гетероструктуры содержали один слой КТ, помещенный между двумя слоями AlAs, выращенными на буферном слое GaAs толщиной 200 нм. Нижний слой AlAs толщиной 50 нм выращивался при температуре 600 °С. Слой КТ осаждался со скоростью 0.04 монослоя в секунду до достижения номинальной толщины InAs в 2.5 монослоя вещества. Квантовые точки формировались при температурах 480–510 °С. Толщина верхнего слоя AlAs задавалась равной 7 нм для структуры А и 50 нм для структуры В. Для пред-

¹⁾ e-mail: timur@thermo.isp.nsc.ru

²⁾ P. Tronc.

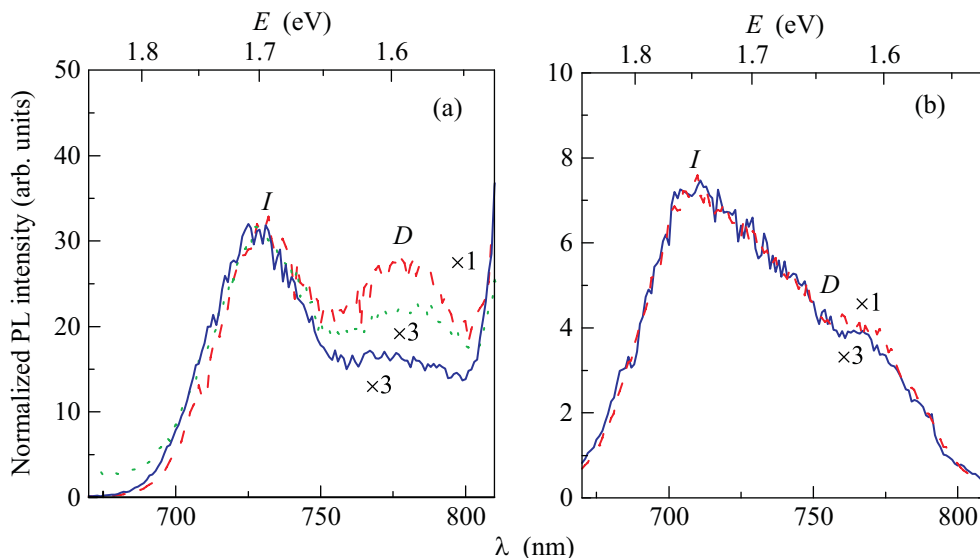


Рис. 1. Нормированные спектры ФЛ структур А (а) и В (б), измеренные при температуре 77 К до (штриховая линия) и после (сплошная линия) покрытия поверхности слоем молекул цианинового красителя. Точками показан спектр структуры А, покрытой молекулами цианинового красителя и обработанной хлороформом

отращения испарения InAs верхний слой AlAs выращивался при температуре формирования КТ. Структура закрывалась слоем GaAs толщиной 2 нм для предотвращения окисления AlAs. В нашей работе [8] было показано, что КТ InAs/AlAs имеют форму линзы с отношением диаметра основания к высоте 4:1. При выбранных условиях эпитаксии высота КТ составляла 3–5 нм. Следовательно, расстояние от центра КТ до поверхности гетероструктуры было равным 7 и 50 нм для структур А и В соответственно. Для нанесения молекул цианинового красителя гетероструктуры окунались в раствор молекул красителя в этиловом спирте на 1 с. После высыхания гетероструктура покрывалась слоем молекул. Для изменения эффективности переноса экситонов от КТ к молекулам красителя последние обрабатывались хлороформом (CHCl_3). Стационарная фотолюминесценция (ФЛ) возбуждалась излучением ультрафиолетового He-Cd лазера ($h\nu = 3.81 \text{ эВ}$) с плотностью мощности возбуждения 25 Вт/см^2 . Фотолюминесценция анализировалась двойным монохроматором и регистрировалась охлаждаемым фотоумножителем, работающим в режиме счета фотонов. Измерения спектров ФЛ производились при температуре 77 К. Для измерения оптического пропускания растворы молекул цианинового красителя в этиловом спирте и смеси спирта и хлороформа (1:3) помещались в кювету толщиной 1 мм.

Спектры ФЛ структур А и В до и после нанесения слоя молекул цианинового красителя показаны на рис. 1. В спектрах хорошо видны две полосы

ФЛ, обозначенные на рисунке как *D* и *I*, соответствующие рекомбинации экситонов в прямозонных и непрямозонных InAs/AlAs КТ [9]. Нанесение слоя молекул цианинового красителя на поверхность обеих структур приводит к уменьшению интенсивности ФЛ. Для структуры В интенсивность обеих полос ФЛ уменьшается одинаково (в три раза). Для структуры А изменение интенсивности ФЛ неоднородно по спектру. Интенсивность полосы *I* уменьшается в три раза, так же как и в структуре В, однако интенсивность полосы *D* уменьшается в два раза сильнее, чем интенсивность полосы *I*.

Спектры оптического пропускания растворов молекул цианинового красителя в этиловом спирте и смеси спирта и хлороформа (1:3) приведены на рис. 2. В спектральной области 670–770 нм наблюдается сильное поглощение света, резко уменьшающееся в области больших длин волн. Поскольку ширина полосы оптического поглощения молекул цианинового красителя превышает 100 нм, мы полагаем, что изменение температуры от 300 до 77 К не должно существенно изменить положения этой полосы. Непрямым подтверждением нашего допущения является незначительный сдвиг (13 нм) положения максимума полосы ФЛ, измеренной для раствора молекул цианинового красителя в этиловом спирте при 300 К и этого же раствора, замороженного до 77 К, как это показано на вставке к рис. 2.

Наблюдаемое уменьшение интенсивности ФЛ в структурах, покрытых слоем молекул цианинового красителя, может быть связано с: 1) поглощением

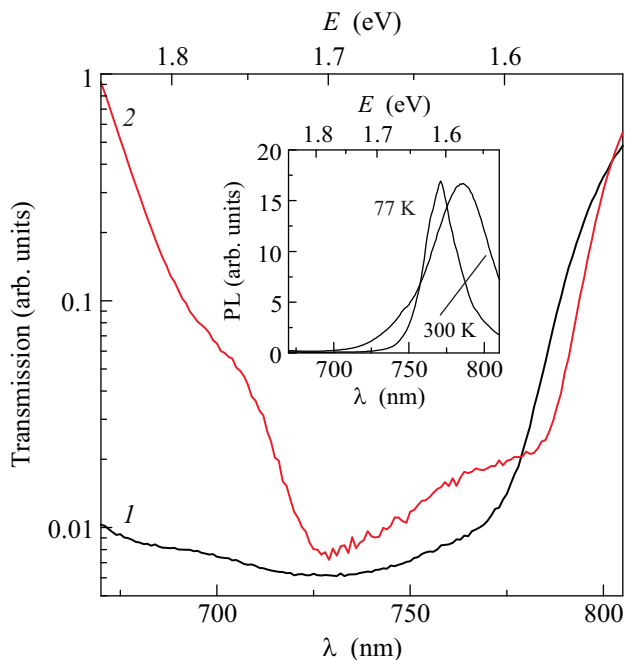


Рис. 2. Спектры оптического пропускания молекул цианинового красителя, растворенных в этиловом спирте (1) и смеси этилового спирта и хлороформа (2), измеренные при температуре 300 К. На вставке показаны спектры ФЛ молекул цианинового красителя, растворенных в этиловом спирте, измеренные при температурах 77 и 300 К

(и отражением) лазерного излучения слоем молекул; 2) поглощением в этом слое ФЛ экситонов, рекомбинирующих в КТ; 3) переносом экситонов от КТ к молекулам по механизму Фёрстера. В нашей предыдущей работе мы показали, что перенос экситонов между КТ по механизму Фёрстера имеет место только при расстояниях между донором и акцептором меньших 13 нм [5]. Следовательно, такой перенос невозможен в структуре В с большим (50 нм) расстоянием между КТ и молекулами красителя. Таким образом, трехкратное уменьшение интенсивности ФЛ во всем спектральном диапазоне при покрытии гетероструктур слоем цианиновых молекул обусловлено поглощением (и отражением) лазерного излучения этим слоем, в то время как поглощение этим слоем фотолуминесцентного излучения экситонов, рекомбинирующих в КТ, пренебрежимо мало. Интересно отметить, что в спектре ФЛ структуры В не появляются никаких дополнительных полос, связанных со слоем молекул цианинового красителя, т.е. имеет место безызлучательная диссипация энергии поглощенного молекулами лазерного излучения. Мы полагаем, что эта безызлучательная диссипация обусловлена резонансной передачей энергии по механизму Фёрстера

от молекулы к нижележащему слою GaAs, который защищает AlAs в наших структурах от окисления. В структуре же А расстояние между КТ и молекулами цианинового красителя на поверхности невелико (7 нм), а уменьшение интенсивности ФЛ в полосе D происходит в той же области спектра, что и сильное поглощение света этими молекулами. Следовательно, мы можем сделать вывод о том, что гашение полосы D обусловлено резонансным переносом экситонов от прямозонных КТ к молекулам цианинового красителя по механизму Фёрстера.

Обработка структуры А, покрытой слоем молекул цианинового красителя, хлороформом приводила к изменению формы спектра ФЛ. Как видно из рис. 1а, после взаимодействия молекул с хлороформом относительная интенсивность полосы D увеличивается примерно в 1.5 раза. Таким образом, эффективность переходов экситонов от КТ к молекулам цианинового красителя после обработки структуры хлороформом уменьшается.

Эффективность перехода экситона от донора к акцептору по механизму Фёрстера пропорциональна произведению вероятностей дипольных оптических переходов экситонов, локализованных на доноре и акцепторе, и зависит от взаимной ориентации дипольных моментов [2]. Дипольный момент экситонов в КТ перпендикулярен поверхности структуры. Поэтому изменение эффективности диполь-дипольного перехода экситона между КТ и молекулой цианинового красителя после ее взаимодействия с хлороформом может быть связано либо с изменением угла между молекулой и поверхностью (вращение молекулы на поверхности не приводит к изменению взаимной ориентации дипольных моментов донора и акцептора), либо с изменением ее дипольного момента.

Сравнение представленных на рис. 2 спектров оптического пропускания растворов молекул цианинового красителя в этиловом спирте и смеси спирта с хлороформом (в соотношении 1:3) показывает, что взаимодействие молекул с хлороформом приводит к уменьшению поглощения ими излучения в спектральной области 730–780 нм. Уменьшение поглощения свидетельствует об уменьшении величины дипольного момента молекулы цианинового красителя вследствие взаимодействия с хлороформом в растворе. Авторы работы [10] показали, что поляризация, приобретенная молекулами цианинового красителя в растворе, сохраняется и в твердой фазе после высыхания раствора. Следовательно, величина дипольного момента молекул цианинового красителя, изменившаяся после взаимодействия с хлороформом, после высыхания раствора не изменяется.

Поскольку изменение в спектрах пропускания молекул цианинового красителя после взаимодействия с хлороформом происходит в той же спектральной области, что и изменение интенсивности в спектре ФЛ структуры А, мы можем сделать вывод о том, что уменьшение эффективности переноса экситонов от КТ к обработанным хлороформом молекулам связано с изменением дипольного момента молекул.

Несмотря на то, что максимум оптического поглощения молекул цианинового красителя приходится на область спектра, соответствующую излучению непрямозонных InAs/AlAs КТ, перенос экситонов от КТ к молекулам значительно эффективнее для прямозонных КТ. Это связано со значительно большей вероятностью оптических дипольных переходов для экситонов, локализованных в прямозонных КТ, поскольку оптические переходы в непрямозонных КТ запрещены правилами отбора по квазиимпульсу.

Итак, в работе продемонстрирован эффективный перенос экситонов по механизму Фёрстера от InAs/AlAs КТ к молекулам цианинового красителя. Эффективность переноса изменяется после взаимодействия молекул с хлороформом, которое приводит к изменению дипольного момента молекул. Указан-

ный эффект может быть использован для разработки датчиков химических веществ.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект # 10-02-00240) и NATO CLG (# 983878).

1. I. L. Medintz, A. R. Clapp, H. Mattoussi et al., *Nature Mater.* **2**, 630 (2003).
2. T. Förster, *Ann. Phys.* **437**, 55 (1948).
3. M. Lunz, A. L. Bradley, W.-Y. Chen, and Yu. K. Gun'ko, *Superlattices and Microstructures* **47**, 98 (2010).
4. C. A. J. Lin, T. Liedl, R. Sperling et al., *J. Mater. Chem.* **17**, 1343 (2007).
5. T. S. Shamirzaev, D. S. Abramkin, D. V. Dmitriev, and A. K. Gutakovskii, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 263102 (2010).
6. D. Bimberg, M. Grundmann, and N. N. Ledentsov, *Quantum dot heterostructures*, Wiley and Sons, Chichester, 1999.
7. Product of Sigma-Aldrich.
8. T. S. Shamirzaev, A. V. Nenashev, A. K. Gutakovskii et al., *Phys. Rev. B* **78**, 085323 (2008).
9. T. S. Shamirzaev, A. V. Nenashev, and K. S. Zhuravlev, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 213101 (2008).
10. S. Gadde, E. K. Batchelor, and A. E. Kaifer, *Chem. Eur. J.* **15**, 6025 (2009).