

Ракович Ю.П.

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ В СФЕРИЧЕСКОМ МИКРОРЕЗОНАТОРЕ С МОНОСЛОЕМ НАНОКРИСТАЛЛОВ ТЕЛЛУРИДА КАДМИЯ

1. ВВЕДЕНИЕ

Оптические процессы в сферических микрорезонаторах (СМ), содержащих полупроводниковые нанокристаллы (НК), являются предметом активных теоретических и экспериментальных исследований в течение последних пяти лет [1-5]. Было показано, что, сочетая высокую добротность (Q) резонатора и малый объем, занимаемый полем моды, в стеклянных или полимерных микросферах с контролируемыми излучательными свойствами нанокристаллов, можно наблюдать резонансную структуру предельно узких пиков излучения при комнатной температуре [1], изменение кинетики фотолюминесценции (ФЛ) [5,6] и низкопороговое стимулированное излучение [3,6]. При этом размерная зависимость спектров ФЛ НК (вследствие эффекта размерного квантования) в принципе позволяет получить излучение в заданной области спектра. Интенсивное развитие методов химического синтеза нанокристаллов полупроводниковых соединений A_2B_6 позволяет в настоящее время производить НК, квантовый выход излучения которых сравним с эффективностью излучения таких красителей как родамин В. С другой стороны, добротность современных промышленных стеклянных микросфер может достигать величины $Q = 10^7-10^9$. Такие уникальные оптические свойства и материальная совместимость с оптическими волоконными световодами открывают дорогу к использованию СМ в новых оптоэлектронных и телекоммуникационных устройствах. Первые исследования мод шепчущей галереи (МШГ) в таких структурах были выполнены с использованием НК CdSe, вследствие их высокого квантового выхода. Однако спектральная область излучения таких НК (530-600 нм) соответствует области высокого поглощения волоконных световодов. Для того, чтобы преодолеть этот технологический недостаток, недавно были разработаны новые композиционные материалы, состоящие из латексных микросфер, покрытых тонкой оболочкой НК CdTe [7,8]. В зависимости от размера, излучение таких НК может варьироваться в широкой спектральной области от 600 до 770 нм [9], что соответствует локальному минимуму в спектрах поглощения большинства пластиковых оптических световодов, которые в настоящее время широко используются в коммуникационных системах для передачи информации на короткие расстояния.

В настоящей работе обсуждаются результаты измерений спектров ФЛ и КР отдельных полистирольных микросфер, покрытых тонкой пленкой плотноупакованных НК CdTe. На первый взгляд, такой способ использования нанокристаллов может показаться неэффективным, поскольку излучатель в данном случае находится на внешней поверхности микросферы. Однако, хорошо известно, что резонансное внутреннее поле в СМ не является полностью локализованным в пределах микросферы. Его максимум в зависимости от типа моды лежит либо на поверхности, либо внутри микрошара на небольшом расстоянии от поверхности [10]. Вне микросферы поле спадает по закону $\exp\left[-2\pi\sqrt{\epsilon-1}(r-R)/\lambda\right]$ (где ϵ - диэлектрическая проницаемость, r - расстояние от поверхности по нормали к ней, R - радиус микросферы, λ - длина

волны в вакууме) и область его действия может превышать несколько микрометров. Как будет показано ниже, такое распределение внутреннего электромагнитного резонансного поля обеспечивает эффективную связь с излучательными переходами НК CdTe, что приводит к усилению эффективности ФЛ и КР вследствие эффектов квантовой электродинамики в микрорезонаторах.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

НК CdTe были синтезированы в водном растворе по методу, описанному в [11]. Исходный коллоидный раствор НК с максимумом ФЛ на 623 нм (рис.1) и эффективностью ФЛ ~ 25% при комнатной температуре был использован для модификации поверхности полистирольных микросфер с размером 70 мкм. Спектр ФЛ был измерен с использованием спектрометра Spex Fluorolog. Средний размер НК ~ 4.6 нм был определен по положению пика в спектре поглощения, который был измерен с использованием спектрального комплекса Shimadzu-3101. Значительный сдвиг пика поглощения НК (~ 610 мэВ) относительно края поглощения объемного CdTe, указывает на режим сильного размерного квантования электронных состояний в НК.

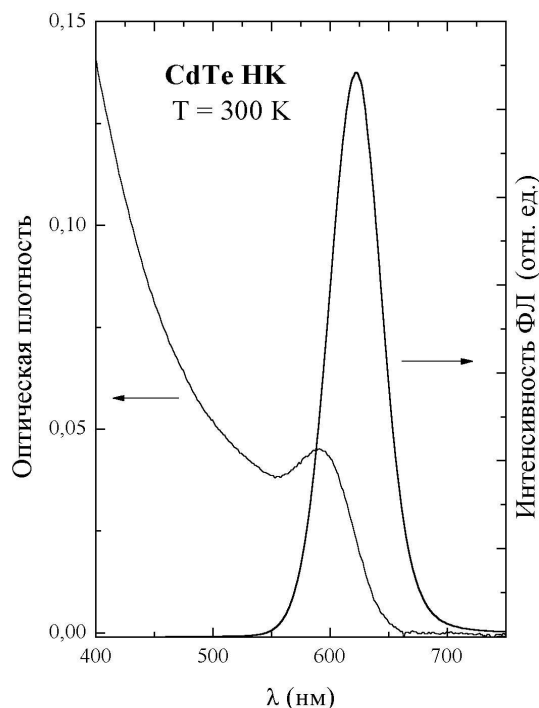


Рис. 1. Спектры поглощения и ФЛ НК CdTe в водном растворе.

Вместо общепринятого метода химического осаждения НК на поверхность микросфер с использованием меркаптосилана, в данной работе полистирольные микросферы (Microparticles GmbH) покрывались тонкой пленкой CdTe НК с использованием метода послойного осаждения за счет электростатического взаимодействия [12], поскольку этот метод позволяет существенно улучшить оптическое качество пле-

нок НК [13]. Для контроля оптического качества образцов использовался метод конфокальной спектроскопии с последующим анализом трёхмерного изображения СМ [7]. Такой подход позволяет определять положение любых дефектов на поверхности микросферы и отбирать для последующих исследований СМ наилучшего качества.

Спектры ФЛ и КР от отдельного СМ помещенного на подложку Si измерялись с использованием спектрального комплекса RENISHAW micro-Raman, оснащенного дифракционной решеткой 1800 штр./мм, сменными объективами (x 10 и x 20), узкополосным режектовым и плазменным фильтрами и CCD камерой. Разрешение монохроматора составляло $\sim 1 \text{ см}^{-1}$. В качестве источника возбуждения использовалось линейно-поляризованное излучение Ar^+ ($\lambda = 488 \text{ нм}$) или He-Ne ($\lambda = 632.8 \text{ нм}$) лазеров. В обоих случаях мощность возбуждения составляла 1.5 мВт.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

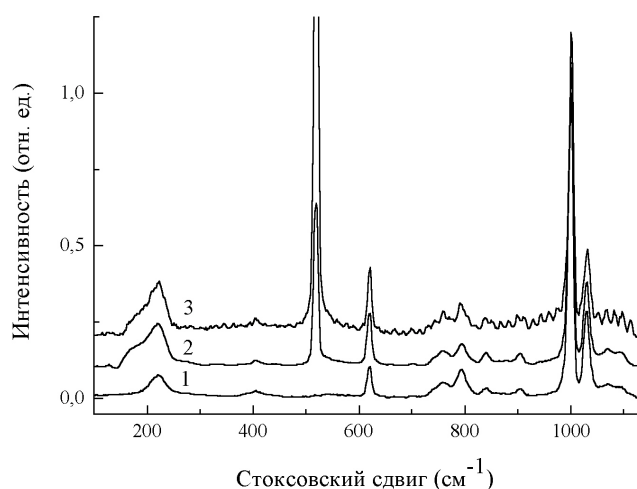


Рис. 2. Спектры КР толстой пленки полистирола (1) и системы СМ/CdTe при фокусировке лазерного луча ($\lambda=488 \text{ нм}$) в центре микросферы (2) и на ее краю (3).

На рис. 2 представлены спектры КР, измеренные в толстой пленке полистирола (Рис.1, кривая 1) и в системе СМ/CdTe при различной пространственной геометрии возбуждения. Использование кремниевой подложки приводит к тому, что в спектрах СМ/CdTe наблюдается резкий пик с центром при 520 см^{-1} , который относится к рассеянию с участием поперечного оптического фонона. Присутствие этого пика позволяет произвести калибровку спектра КР. В спектре толстой полистирольной пленки данный пик отсутствует вследствие ее большой толщины ($\sim 2 \text{ мм}$), что приводит к сильному поглощению возбуждающего излучения. В спектре КР, измеренном при фокусировке лазерного луча в центре микросферы (Рис.2, кривая 2), видны все полосы, присущие полистиролу, но кроме этого, наблюдается выраженное плечо в области 165 см^{-1} , обусловленное взаимодействием с продольным оптическим фононом (ЛО) НК CdTe. Вследствие значительного перекрытия пиков полистирола (с центром при 220.3 см^{-1}) и полосы ЛО фонона НК CdTe детальный анализ положения и формы последней не представляется возможным. Однако возможность регистрации фононного отклика в спектре КР от одного монослоя НК свидетельствует о значительном усилении сигнала комбинационного рассеяния за счет обратной оптической связи, обеспечиваемой СМ. Наиболее примечательной особенностью измеренных спектров является отчетливая резонансная структура, возникающая в спектре КР при возбуждении на краю СМ (Рис.2, кривая 3) и свидетельствующая об эффективной оптической связи возбуждающего лазерного излучения и

собственными резонансными модами СМ (МШГ). Как видно из рис.2, амплитуда колебаний интенсивности КР существенно возрастает по мере увеличения волнового вектора (т.е. по мере удаления от длины волны лазерного возбуждения). Наблюдаемую закономерность можно объяснить уменьшением коэффициента поглощения полистирола в красной области спектра и, соответственно, возрастанием добротности СМ [7]. Если такое предположение соответствует действительности, можно ожидать значительного увеличения интенсивности МШГ в спектре КР при возбуждении в области малого поглощения. Для того, чтобы проверить это предположение, были выполнены эксперименты с использованием He-Ne лазера с длиной волны излучения 632.8 нм .

Как видно из рис. 3, при возбуждении в красной области спектра интенсивность МШГ возрастает настолько, что величина пиков становится сопоставимой с интенсивностью пика SiTO , что полностью подтверждает сделанное выше предположение. Кроме того, влияние собственных мод микррезонатора настолько усиливает сигнал КР, что становится возможным одновременное наблюдение МШГ как в стоковой (положительные значения волнового числа), так и в антистоксовой (отрицательные значения волнового числа) областях спектра. Как и на рис.2, структура МШГ становится гораздо более упорядоченной при возбуждении на краю микросферы. Такая разница в структуре МШГ в зависимости от пространственной геометрии возбуждения может быть обусловлена различием в направлении и поляризации возбуждающего лазерного излучения.

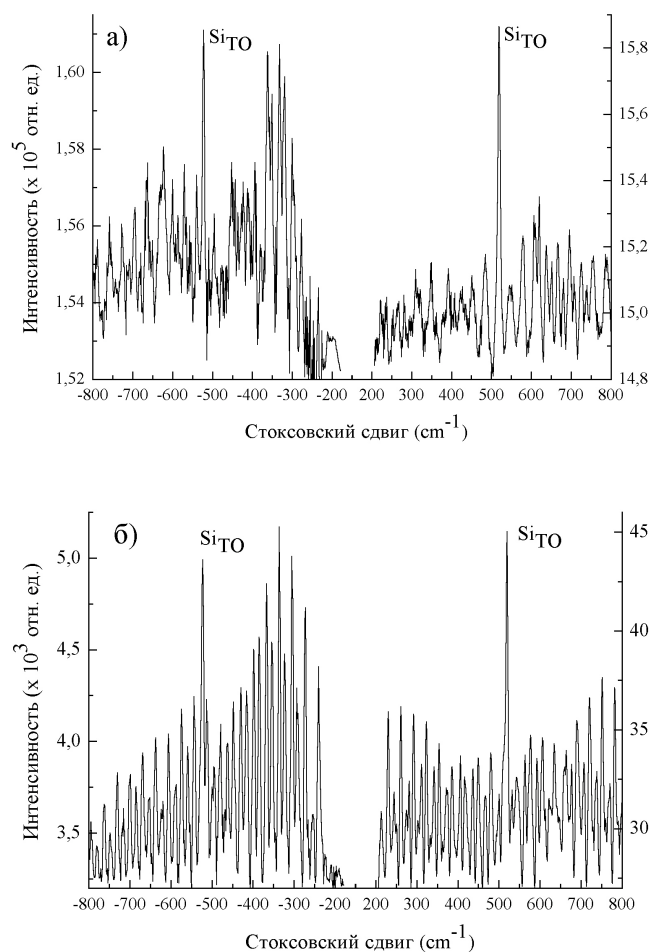


Рис. 3. Спектры КР системы СМ/CdTe при фокусировке лазерного луча ($\lambda = 632.8 \text{ нм}$) в центре микросферы (а) и на ее краю (б).

Поскольку поле шепчущей галереи локализовано внутри СМ на небольшом расстоянии от поверхности, оптимальным с точки зрения возбуждения является режим, при котором внешнее поле подводится скользящим образом. Это и достигается в случае фокусировки возбуждающего лазерного луча на краю микросферы. В такой схеме луч скользит вдоль поверхности СМ и направление его распространения совпадает с направлением скользящего луча МШГ.

Как оказалось, подобная разница наблюдается и в спектрах ФЛ. На рис.4 представлен спектр ФЛ структуры СМ/CdTe, измеренный при возбуждении излучением He-Ne лазера при фокусировке на краю микросферы. Наблюдаемая упорядоченная структура резонансных пиков свидетельствует об эффективном возбуждении МШГ в микросфере и сильной связи между фотонными состояниями СМ и излучательными переходами НК. Провал в спектральной области 620-635 нм обусловлен действием интерференционного фильтра, который позволяет полностью устранить регистрацию сигнала на длине волны возбуждения.

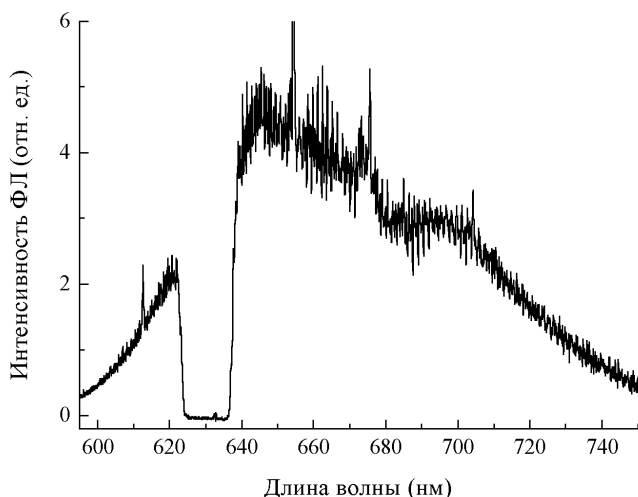


Рис. 4. Спектр ФЛ системы СМ/CdTe при возбуждении излучением He-Ne лазера ($\lambda = 632.8$ нм).

Как видно из рис. 4, интенсивная ФЛ наблюдается не только в стоксовой области спектра, но и с коротковолновой стороны от длины волны возбуждения. Такая антистоксова ФЛ наблюдалась ранее только в коллоидных растворах НК с высоким квантовым выходом излучения [14]. Наблюдаемая в настоящей работе антистоксова ФЛ НК является высокоэффективной, т.к. её интенсивность сравнима по величине с интенсивностью обычной ФЛ (Рис. 4). Возможность наблюдения высокоэффективного излучения в антистоксовой области спектра обусловлена оптической обратной связью, которую обеспечивает СМ с высокой добротностью [8].

Необходимо отметить, что большая добротность мод в исследуемых структурах СМ/CdTe обуславливает чрезвычайную остроту резонанса моды. Вследствие этого МШГ могут использоваться там, где необходимы высокодобротные резонансные устройства. Способность СМ накапливать и хранить электромагнитную энергию может быть использована, например, для разработки нового перспективного вида оптоэлектронных устройств: каскадного лазера, работающего в режиме стимулированного КР [15].

В заключение, автор хочет поблагодарить к.х.-н. А. Рогача и к.х.-н. Н. Гапоника за предоставленные образцы, а так-

же к.ф.-м. наук Т. Перову за помощь в проведении экспериментов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Artemyev M., Woggon U. Quantum dots in photonic dots / Appl. Phys. Lett. 2000.- Vol. 76.- P.1353-1355
2. Möller B., Artemyev M.V., Woggon U., Wannemacher R. Mode identification in spherical microcavities doped with quantum dots / Appl. Phys. Lett. 2002.- Vol. 80.- P. 3253-3255
3. Klimov V.I., Bawendi M.G. Ultrafast Carrier Dynamics, Optical Amplification, and Lasing in Nanocrystals Quantum Dots / MRS Bull. 2001.- Vol. 26.- P.998-1004
4. Fan X., Palinginis P., Lacey S., Wang H. Coupling semiconductor nanocrystals to a fused-silica microsphere: a quantum-dot microcavity with extremely high Q factors / Opt. Lett. 2000.- Vol. 25.- P.1600-1602
5. Fan X.D., Lonergan M.C., Zhang Y.Z., Wang H.L. Enhanced spontaneous emission from semiconductor nanocrystals embedded in whispering gallery optical microcavities / Phys. Rev. B. 2001.- Vol.64.- P. 115310/1-115310/4
6. Artemyev M.A., Woggon U., Wannemacher R., Jaschinski H., Langbein W. Light Trapped in a Photonic Dot: Microspheres Act as a Cavity for Quantum Dot Emission / Nano Letters. 2001.- Vol. 1.- P.309-314
7. Rakovich Y.P., Yang L., McCabe E.M., Donegan J.F., Perova T., Moore A., Gaponik N., Rogach A. Whispering Gallery Mode Emission from a Composite System of CdTe Nanocrystals and a Spherical Microcavity / Semicond. Sci. Techn. 2003.- Vol. 18.- P.914-918
8. Rakovich Yu.P., Donegan J.F., Gaponik N., Rogach A.L. Raman scattering and Anti-Stokes emission from a single spherical microcavity with a CdTe quantum dot monolayer / Appl. Phys. Lett. 2003.- Vol. 83.- P. 2539-2541
9. Gaponik N., Radtchenko I.L., Gerstenberger M.R., Fedutik Yu.A., Sukhorukov G.B., Rogach A.L. Labeling of Biocompatible Polymer Microcapsules with Near-Infrared Emitting Nanocrystals / Nano Letters. 2003.- Vol. 3.- P.369-372
10. Ching E.S.C, Leung P.T., Young K. in Optical Processes in Microcavities, edited by Chang R.K and Campillo A.J. World Scientific, Singapore. 1996.- P.13-35
11. Gaponik N, Talapin D.V., Rogach A.L., Hoppe K., Shevchenko E.V., Kornowski A., Eychmüller A., Weller H. Thiol-capping of CdTe nanocrystals: an alternative to organometallic synthetic routes / J. Phys. Chem. B. 2002.- Vol. 106.- P.7177-7185
12. Susa A.S., Caruso F., Rogach A.L., Sukhorukov G.B., Kornowski A., Möhwald H., Giersig M., Eychmüller A., Weller H. Formation of luminescent spherical core-shell particles by the consecutive adsorption of polyelectrolyte and CdTe(S) nanocrystals on latex colloids / Coll. and Surf. A. 2000.- Vol. 163.- P.39-44
13. Chen W., Grouquist D., Roark J. Voltage tunable electroluminescence of CdTe nanoparticle light-emitting diodes / J. Nanoscience and Nanotech. 2002.- Vol. 2.- P.47-53
14. Rakovich Yu., Filonovich S.A., Gomes M.J.M., Donegan J.F., Talapin D.V., Rogach A.L., Eychmüller A. Anti-Stokes photoluminescence in II-VI colloidal nanocrystals / Phys. Stat. Sol. (b). 2002.- Vol. 229.- P.449-452
15. Spillane S.M., Kippenberg T.J., Vahala K.J. Ultralow-threshold Raman laser using a spherical dielectric microcavity / Nature. 2002.- Vol. 415.- P.621-623