

12,09

Уравнение температурной зависимости фотолюминесценции полупроводниковых квантовых точек

© Д.Ю. Бирюков, А.Ф. Зацепин

Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина,
Екатеринбург, Россия

E-mail: bir-70@list.ru; a.f.zatsepin@ustu.ru

(Поступила в Редакцию 6 сентября 2013 г.)

Рассмотрены процессы возбуждения–релаксации размерно-ограниченных экситонов в полупроводниковых квантовых точках. Для описания температурного поведения люминесценции квантовых точек в диэлектрических матрицах использована модель, учитывающая интеркомбинационную синглет-триплетную конверсию размерно-ограниченных экситонов. Получено аналитическое выражение, описывающее форму температурной зависимости фотолюминесценции, определен физический смысл входящих в него констант. Применимость уравнения для анализа люминесцентных свойств квантовых точек продемонстрирована на примере нанокластеров кремния в тонкопленочной матрице SiO₂.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты 13-08-00568; 13-02-91333).

1. Введение

Природа фотолюминесценции (PL) полупроводниковых квантовых точек и наноразмерных кластеров, диспергированных в диэлектрических средах, часто связывается с квантовым эффектом размерного ограничения экситонов [1–3]. В определенных случаях поведение размерно-ограниченной экситонной люминесценции характеризуется необычной температурной зависимостью, не подчиняющейся известному закону Мотта [4]. В отличие от объемных кристаллов и стекол, для которых характерно температурное тушение PL [4,5], в ряде случаев у люминесцирующих низкоразмерных структур (полупроводниковых квантовых точек или нанопористых материалов) с ростом температуры наблюдается эффект разгорания PL, а соответствующая температурная зависимость имеет экстремальный вид [6,7,8]. Однако несмотря на целый ряд экспериментальных фактов, природа данного явления в наноструктурных материалах до сих пор окончательно не изучена.

Так, в работе Вонга и др. [6] температурное разгорание люминесценции кремниевых нанокластеров в матрице SiO₂ было объяснено термоактивированной передачей энергии с возбужденных состояний нанокластеров кремния на излучающие центры рекомбинации. В соответствии с этим предположением было записано эмпирическое уравнение, позволяющее математически описать процесс температурного разгорания люминесценции I_T

$$I_T = I_0 \left\{ \left[1 + A \exp\left(\frac{E_1}{kT}\right) \right] \left[1 + B \exp\left(-\frac{E_2}{kT}\right) \right] \right\}^{-1}, \quad (1)$$

где I_0 — максимальная интенсивность люминесценции, E_1 — энергия активации, необходимая, чтобы заселить излучающие центры, E_2 — энергия активации безизлучательной рекомбинации, A и B — постоянные коэффициенты.

Полученное в работе [6] уравнение достаточно хорошо описывает возрастающие температурные зависимости фотолюминесценции, тем не менее, оно носит эмпирический характер. Природа центров эмиссии авторами связывается с размерно-ограниченными экситонами, однако механизм процессов возбуждения и релаксации с их участием в работе [6] не был детально обсужден и, соответственно, физический смысл постоянных коэффициентов A и B в уравнении (1) остается неясным.

Эффект разгорания люминесценции носит весьма общий характер и может проявляться не только для квантовых точек и нанопор [6–8], но и в случае некоторых точечных дефектов оксидных матриц [9,10]. Поэтому представляет особый интерес выяснение механизма и особенностей динамики данного явления. В этой связи, основной целью настоящей работы было получение уравнения, описывающего температурную зависимость разгорающейся фотолюминесценции полупроводниковых квантовых точек, определение возможного механизма данного процесса и установление физического смысла коэффициентов связанной с ним модели.

2. Модель

При рассмотрении внутрицентровых релаксационных процессов для центров свечения, молекулярного типа, к которым можно отнести экситоны, диамагнитные точечные дефекты и др. подобные центры, целесообразно учитывать их спиновое состояние, т.е. наличие синглетных и триплетных уровней. При этом следует иметь в виду, что нижайшее возбужденное состояние обычно является триплетным [9,11]. Триплет-синглетные излучательные переходы запрещены по спину, поэтому время жизни триплетных возбуждений может быть на несколько порядков выше, чем время жизни синглетных [9,11]. Поскольку между термами синглетного

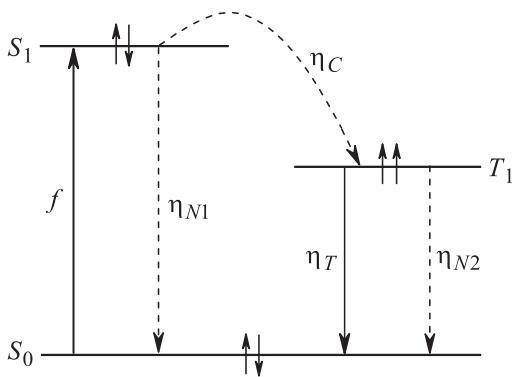


Рис. 1. Схема оптического возбуждения и релаксации размерно-ограниченного экситона в полупроводниковой квантовой точке. Сплошные стрелки — оптические переходы, пунктир — безызлучательные переходы. S_0 и S_1 — основное и возбужденное синглетные состояния; T_1 — возбужденное триплетное состояние; f — сила осциллятора оптического перехода; η_C , η_{N1} , η_{N2} , η_T — квантовые эффективности, соответственно, интеркомбинационной конверсии, безызлучательной релаксации синглетного и триплетного возбужденных состояний, триплетной люминесценции.

и триплетного состояний существует энергетический барьер, это обстоятельство определяет термоактивационный характер триплетной люминесценции и, как следствие, наблюдаемый при повышении температуры рост ее интенсивности.

В эксперименте чаще всего наблюдается только одна полоса люминесценции квантовых точек определенного типа [3,6,12]. По возрастающему виду кривой температурной зависимости ее можно связать с триплет-синглетными излучательными переходами. Следовательно, синглетная люминесценция в рассматриваемых диапазонах температур является полностью потушенной, и можно соответствующими излучательными переходами пренебречь.

Для получения аналитического выражения, описывающего экспериментальные температурные зависимости люминесценции, нами была использована трехуровневая схема энергетических состояний локального центра свечения (рис. 1). Данная схема учитывает внутрицентровые излучательные (η_T) и безызлучательные (η_C , η_{N1} и η_{N2}) переходы, включающие также процессы интеркомбинационной (синглет-триплетной) конверсии (η_C), которая обеспечивает заселение триплетных состояний.

В общем случае интенсивность триплетной люминесценции для произвольной трехуровневой системы может быть выражена соотношением

$$I_T = I_0 \eta_C \eta_T, \quad (2)$$

Здесь η_C и η_T — квантовые эффективности соответствующих процессов, I_0 — максимальная интенсивность люминесценции, достигаемая при единичных значениях параметров η_C и η_T .

Квантовая эффективность любого оптически стимулированного процесса имеет смысл отношения числа актов его реализации к количеству поглощенных квантов света. Данный параметр определяется отношением скорости протекания рассматриваемого процесса к сумме скоростей всех возможных в данном состоянии системы процессов [9,12]. Для интеркомбинационной конверсии конкурирующими являются синглет-синглетные безызлучательные переходы (рис. 1), реализующиеся со скоростью P_{N1} . В этом случае квантовая эффективность перехода $S_1 \rightarrow T_1$ может быть описана выражением

$$\eta_C = \frac{P_C}{P_C + P_{N1}} = \frac{1}{1 + P_{N1}/P_C}, \quad (3)$$

Безызлучательные переходы в данном случае являются термоактивированными, поэтому их скорости могут быть выражены законом Больцмана

$$P_C = p_0^C \exp\left(-\frac{E_C}{kT}\right) \text{ и } P_{N1} = p_0^{N1} \exp\left(-\frac{E_{N1}}{kT}\right), \quad (4)$$

где p_0^C и p_0^{N1} — частотные факторы, а E_C и E_{N1} — энергии активации соответствующих процессов.

Подставив выражения (4) в (3), получим

$$\eta_C = \left[1 + \frac{p_0^{N1}}{p_0^C} \exp\left(\frac{E_C - E_{N1}}{kT}\right)\right]^{-1}. \quad (5)$$

Квантовый выход η_T триплетной люминесценции (оптический переход $T_1 \rightarrow S_0$) может быть определен аналогично выражениям (3) и (5)

$$\eta_T = \frac{P_T}{P_T + P_{N2}} = \left[1 + \frac{p_0^{N2}}{P_T} \exp\left(-\frac{E_{N2}}{kT}\right)\right]^{-1}, \quad (6)$$

где P_T — скорость триплет-синглетных излучательных переходов; P_{N2} — скорость безызлучательной релаксации, подчиняющаяся больцмановскому закону (4); p_0^{N2} — частотный фактор, а E_{N2} — энергия активации соответствующего безызлучательного перехода ($T_1 \rightarrow S_0$).

Скорость триплет-синглетных излучательных переходов P_T обратно пропорциональна времени жизни триплетного состояния при низких температурах, когда тепловыми процессами можно пренебречь. В этом случае значение P_T может быть найдено как обратная величина времени затухания люминесценции $1/\tau_T$.

С учетом выражений (5) и (6) равенство (2) записывается в следующем виде:

$$I_T = I_0 \left\{ \left[1 + \frac{p_0^{N1}}{p_0^C} \exp\left(\frac{E_C - E_{N1}}{kT}\right) \right] \times \left[1 + \frac{p_0^{N2}}{P_T} \exp\left(-\frac{E_{N2}}{kT}\right) \right] \right\}^{-1} \quad (7)$$

Сравнивая выражения (1) и (7), легко обнаружить их полную аналогичность. При этом становится понятен

Результаты аппроксимации уравнением (7) температурной зависимости PL кремниевых нанокластеров в пленке SiO₂

| I_0 (arb. units) | I_m (arb. units) | T_m (K) | $E_C - E_{N1}$ (eV) | E_{N2} (eV) | p_0^{N1}/p_0^C | p_0^{N2}/P_T |
|--------------------|--------------------|-----------|---------------------|---------------|------------------|----------------|
| 317 | 90 | 75 | 0.0017 | 0.0258 | 1.80 | 2.65 |

физический смысл констант A и B :

$$A = p_0^{N1}/p_0^C; \quad B = p_0^{N2}/P_T;$$

$$E_1 = E_C - E_{N1}; \quad E_2 = E_{N2}. \quad (8)$$

Параметры E_C и p_0^C характеризуют процесс заселения триплетного уровня T_1 , а E_{N1} и p_0^{N1} — определяют скорость конкурирующего данному заселению процесса. Параметр P_T соответствует скорости излучательного перехода $T_1 \rightarrow S_0$, а E_{N2} и p_0^{N2} — характеризуют процесс тушения триплетной люминесценции.

Сравнение модельных расчетов с экспериментом

Для проверки выражения (7) нами была выполнена аппроксимация температурной зависимости $I_T(T)$ наноразмерных кластеров *nc-Si*, полученных методом ионной имплантации пленки SiO₂ (рис. 2). В диапазоне температур 10–300 К излучение азотного лазера с энергией квантов 3.6 eV возбуждает полосу свечения кремниевых нанокластеров при 1.7 eV. Возбуждение приводит к заселению синглетных состояний S_1 размерно-ограниченных экситонов, тогда как излучательная релаксация происходит только с триплетных состояний T_1 , лимитирующим фактором которой в данном случае служит интеркомбинационная конверсия ($S_1 \rightarrow T_1$). Температурная зависимость $I_T(T)$ характеризуется максимумом при

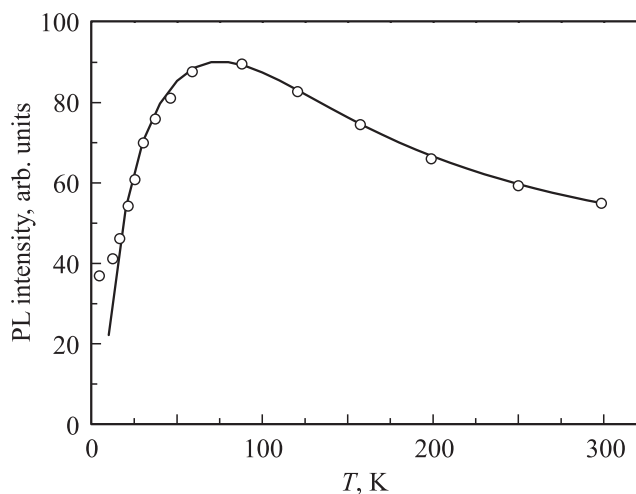


Рис. 2. Аппроксимация экспериментальной температурной зависимости интенсивности полосы люминесценции 1.7 eV для пленки SiO₂ с кремниевыми нанокластерами. Точки — эксперимент, кривая — расчет по уравнению (7).

$T_m = 75$ К, причиной возникновения которого, согласно модели, является конкуренция процессов интеркомбинационной конверсии возбужденных состояний ($S_1 \rightarrow T_1$) и безызлучательного распада экситонов ($T_1 \rightarrow S_0$).

На рис. 2 сплошной линией показана теоретическая зависимость $I_T(T)$, полученная с помощью аппроксимации экспериментальных точек уравнением (7). Модельная кривая достаточно точно описывает экспериментальную зависимость в диапазоне температур 20–300 К. Ошибка аппроксимации при доверительной вероятности 0.95 не превышает 5%.

Из результатов аппроксимации (таблица) следует, что экстремальный вид температурной зависимости PL кремниевых нанокластеров обусловлен двумя факторами: 1) положительной разницей термоактивационных барьеров E_C и E_{N1} , 2) относительно высокой энергией активации триплет-синглетных безызлучательных переходов E_{N2} . Благодаря этому при низких температурах (до 75 К) скорость заселения триплетных состояний (переходы $S_1 \rightarrow T_1$) выше скорости безызлучательной рекомбинации экситонов (переходы $T_1 \rightarrow S_0$), соответственно интенсивность триплетной PL возрастает. При температурах выше 75 К эффективность безызлучательной рекомбинации резко увеличивается и температурная зависимость PL имеет убывающий характер. Максимальное значение интенсивности PL I_m в 3.5 раза меньше ее предельного значения I_0 , следовательно лишь ~30% поглощенных нанокластерами *nc-Si* квантов света в данной температурной точке T_m приводят к актам излучательной рекомбинации экситонов. Из расчетов также следует (см. таблицу), что частотные факторы безызлучательных процессов (p_0^{N1} и p_0^{N2}), ограничивающих выход триплетной люминесценции, превышают аналогичные характеристики излучательных (P_T) и конверсионных (p_0^C) процессов.

Хорошее совпадение расчетных данных с экспериментом (рис. 2) подтверждает адекватность модели и происхождение стадии разгорания люминесценции на кривой температурной зависимости $I_T(T)$. Вместе с тем следует отметить, что эффективность заполнения триплетных экситонных состояний зависит от соотношения между двумя активационными барьерами E_C и E_{N1} , поэтому уравнение (7) в общем случае может описывать температурные зависимости самой разнообразной формы.

3. Заключение

Рассмотрена модель экситонной люминесценции полупроводниковых квантовых точек, объясняющая экстремальный вид температурных зависимостей PL с

эффектом размерного ограничения. С использованием трехуровневой энергетической схемы получено согласующееся с экспериментом аналитическое выражение для температурного поведения интенсивности свечения размерно-ограниченных экситонов. Экспериментально наблюдаемый эффект температурного разгорания фотолюминесценции кластеров nc-Si в пленках SiO_2 объяснен увеличением плотности триплетных возбуждений, выступающих в качестве излучательных состояний.

Физический смысл входящих в уравнение констант при экспонентах определен как отношение предельных скоростей конкурирующих процессов. Эффективный активационный барьер на стадии заселения излучательных уровней определяется разностью между энергиями активации интеркомбинационной конверсии и синглет-синглетной безызлучательной рекомбинации экситонов. В принципе, полученное уравнение пригодно для описания различных типов температурного поведения экситонной люминесценции квантовых точек.

Список литературы

- [1] J.Zn. Zhang. Optical properties and spectroscopy of nanomaterials. World Scientific Publ. Co Pte. Ltd (2009). 383 p.
- [2] Yu.D. Glinka, Sh-H. Lin, L-P. Hwang, Yit-T. Chen, N.H. Tolk. Phys. Rev. B **64**, 08 5421 (2001).
- [3] Yu.D. Glinka, Sh-H. Lin, Yit-T. Chen. Phys. Rev. B **66**, 035 404 (2002).
- [4] N.F. Mott, E.A. Davis. Electronic Processes in Non-crystalline Materials. Oxford University Press, Oxford (1979). P. 604.
- [5] A.F. Zatsëpin, E.A. Buntov, A.L. Ageev. J. Luminescence. **130**, 1721 (2010).
- [6] J. Wang, M. Righini, A. Gnoli, S. Foss, T. Finstad, U. Serincan, R. Turan. Solid State Commun. **147**, 461 (2008).
- [7] L.T. Canham. Appl. Phys. Lett. **57**, 1046 (1990).
- [8] М. Капоор, V.A. Singh, G.K. Johri. Phys. Rev. B **61**, 1941 (2000).
- [9] А.Ф. Зацепин. ФТТ **52**, 1104 (2010).
- [10] И.Н. Огородников, Н.Е. Порывай, И.Н. Седунова, А.В. Толмачев, Р.П. Явецкий. Оптика и спектроскопия **110**, 296 (2011).
- [11] В.Б. Сулимов, В.О. Соколов, Е.М. Дианов, Б. Пумелек. Квантовая электроника. **26**, 988 (1996).
- [12] A.F. Zatsëpin, E.A. Buntov, V.S. Kortov, D.I. Tetelbaum, A.N. Mikhaylov, A.I. Belov. J. Phys.: Cond., Matter. **24**, 045 301 (2012).