

Интерфейсные эффекты и формирование оптических свойств ансамблей структурно-изолированных квантовых нитей InP

© С.Г. Романов, Н.М. Йатс*, М.И. Пембл**, Д.Р. Аггер**, М.В. Андерсон**,
К.М. Сотомайор Торрес***, В.Ю. Бутко, Ю.А. Кумзеров

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

*Университет Салфорда,

M5 4WT Манчестер, Великобритания

**Университет Манчестера, Институт науки и технологии,

M60 1QD Манчестер, Великобритания

***Институт материаловедения, FB13, Университет Вупперталь,

42097 Вупперталь, Германия

(Поступила в Редакцию 25 октября 1996 г.)

Методом газофазного металлоорганического синтеза приготовлены упорядоченные трехмерные ансамбли квантовых нитей InP в каналах пористых диэлектрических матриц. Эти матрицы различаются как по диаметрам (0,7, 3 и 8 nm), так и по расположению каналов. Толщина слоя InP не превышала 2–3 монослоев. Сравнительное исследование спектров комбинационного рассеяния, оптического поглощения и фотолюминесценции позволило выявить зависимость этих свойств от ряда интерфейсных эффектов: от взаимодействия атомов в нитях, нитей с матрицей и нитей в ансамбле. Показано, что взаимодействие нити с матрицей искажает кристаллическую решетку InP, размывает спектр электронной плотности нитей вблизи краев фундаментальной щели, а также распределяет релаксацию фотовозбуждения нитей между состояниями, принадлежащими нити, и связанными с нитями состояниями дефектов матрицы.

Метод структурной изоляции микрообъектов является альтернативой широко применяемой нанолитографии. В частности, структурная изоляция может быть достигнута при выращивании материалов (наполнителей) в пространстве полостей пористых матриц [1]. Преимущества этого метода выявляются при приготовлении больших ансамблей низкоразмерных объектов, причем в зависимости от типа матрицы возможно формирование как кристаллически правильно упорядоченных решеток наноструктур, так и неупорядоченных ансамблей. В микроскопических полостях в случае существенного различия материалов матрицы и включения (например, диэлектрик–металл) свойства наполнителя оказываются нормированными на характерный размер полости. Информацию об электронных и структурных характеристиках таких ансамблей дают их оптические свойства. Как правило, сравнение проводится с аналогичными данными, полученными для массивной модификации материала-наполнителя в контексте размерного эффекта. Это справедливо для описания общей направленности изменения свойств материала при диспергировании, однако оказывается недостаточным для интерпретации динамических свойств наполнителя, связанных, например, с его фазовым состоянием. Причина этого состоит во влиянии поля окружающей нить матрицы, которым нельзя пренебречь в случае наноструктур атомного размера [2]. В случае ансамбля структурно-изолированных наночастиц при рассмотрении вопросов, связанных с переносом энергии, помимо процессов в самой наноструктуре необходим учет параллельно действующих интерфейсов наноструктура–матрица и наноструктура–наноструктура.

Известен ряд регулярно упорядоченных диэлектрических матриц, полости которых имеют форму каналов. Выращенный в таких полостях материал с необходимостью формируется в виде ультратонких нитей и формирует ансамбли, обладающие анизотропными оптическими свойствами [3–6]. Метод структурной изоляции навязывает ансамблю нитей геометрию (диаметр нити d и расстояние между нитями A), присущую матрице. Если диаметр нити меньше длины волны де Бройля, то такая нить является квантовой нитью (QWR). Ее энергетический спектр определяется в первую очередь связью структурных элементов (атомов, молекул и т.д.) наполнителя между собой, а также условиями размерного квантования и диэлектрического окружения [7]. Кроме того, меняя матрицу, можно изменять потенциальный рельеф, окружающий QWR: энергию связи нити с матрицей и энергию взаимодействия нитей в ансамбле. Изучению вопроса о том, насколько оптические свойства упорядоченных ансамблей структурно-изолированных QWR зависят от свойств самой нити, а насколько — от окружающих условий, посвящена настоящая работа.

Выделение роли интерфейсных эффектов в формировании оптических свойств ансамблей нитей было проведено путем сравнительного анализа оптических спектров (комбинационного рассеяния (СКР), оптического поглощения (СП) и фотолюминесценции (СФЛ)), измеренных для наполнителя InP, синтезированного одинаковым методом в канальных матрицах различной природы и геометрии.

1. Образцы

В качестве матриц были использованы хризотил-асбест (chrysotile asbestos — CA) (диаметр $d \approx 8$ nm, $A \approx 40$ nm), канальный каркасный силикат MCM-41 ($d \approx 3$ nm, $A \approx 3.4$ nm) и цеолит $AlPO_4-5$ ($d = 0.73$ nm, $A = 1$ nm) (рис. 1), а в качестве метода синтеза InP — двухступенчатая газофазная реакция замещения метал-лорганического соединения триметил-индия (TMIn) [8]. Особенностью данного метода синтеза является использование поверхностных состояний матрицы в качестве центров адсорбции, поэтому рост полупроводника начинается с поверхности каналов, приводя в итоге к нитям цилиндрического сечения. Молекулы InP имеют значительный дипольный момент; следовательно, подстилающий потенциальный рельеф модифицирует их взаимодействие между собой на начальной стадии образования слоя, значительно искажая структуру решетки InP.

CA — это природный минерал, представляющий собой гексагональную упаковку волокон [9], каждое из которых является монокристаллом длиной до нескольких см, сформированным спиральной сверткой последовательно чередующихся слоев SiO_2 и MgO . Разброс каналов по диаметрам составляет не более 10% в пределах пучка волокон CA диаметром в несколько мм. Поверхность канала представляет собой монокристаллическую плоскость. Поэтому центрами адсорбции при формировании покрытия из InP служат неоднородности потенциального рельефа в местах дефектов кристаллической решетки. Адсорбция происходит за счет ван-дер-ваальсова взаимодействия. Поскольку количество центров адсорбции много меньше числа поверхностных атомов в канале, суммарная энергия взаимодействия наполнителя с матрицей невелика. Объемная доля каналов в CA составляет 3–5%, поэтому нити InP в каналах CA практически изолированы друг от друга, т.е. нет взаимодействия нить–нить.

Модификацией CA является травленный асбест (EA) с удаленной MgO -компонентой. Свободные поверхности внутри асбестовых волокон в EA имеют множество оборванных связей, которые служат центрами адсорбции. Исследования диффузии и адсорбции в EA показали, что каждое волокно пронизано дополнительно множеством параллельных сообщающихся каналов, суммарная площадь которых в десятки раз превосходит площадь канала в исходном CA [10]. Это позволило сделать на основе EA тестовый образец, имеющий большую концентрацию слоев InP, разделенных силикатными стенками толщиной 0.4 nm. Последнее обеспечивает сильную связь между нитями.

MCM-41 является сростком тонкостенных SiO_2 -трубок с объемной долей каналов около 75% [11]. Сростки имеют вид частиц размером порядка нескольких μm . Каналы в структуре MCM образуются после выжигания органической основы силикатного покрытия, поэтому центрами адсорбции TMIn в MCM служат ненасыщенные связи силиката. Эти центры покрывают всю по-

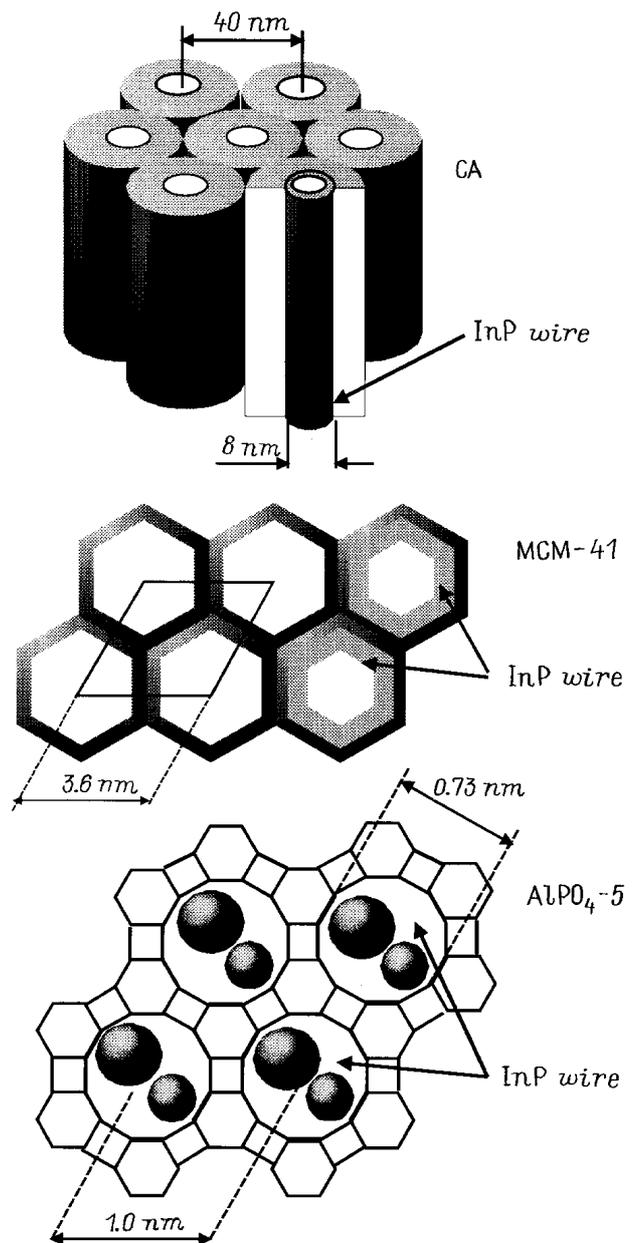


Рис. 1. Схематическое изображение исследованных образцов.

верхность канала. Их высокая плотность увеличивает суммарную энергию связи наполнителя и поверхности каналов по сравнению с CA. Пространственное разделение каналов в MCM (толщина стенки между каналами 0.8 nm) достаточно мало, что позволяет нитям эффективно взаимодействовать.

Цеолит $AlPO_4-5$ — это каркасный алюмофосфат [12], каналы в котором занимают около 20% объема. Размер монокристаллов цеолита 50–80 μm . Поверхность каналов в $AlPO_4-5$ молекулярно гладкая, только дефекты кристаллической решетки дают оборванные связи в каркасе. Сильная модуляция потенциального рельефа вдоль его поверхности обусловлена структурой: неско-

пенсированностью заряда кислородных тетраэдров, центрированных попеременно Al и P. Учитывая то, что на диаметре канала может расположиться только одна молекула InP, естественно предположить наибольшую из всех рассмотренных матриц энергию взаимодействия молекул InP и матрицы.

Рентгеновский дифракционный анализ показал наличие характерных рефлексов решетки InP в образцах MCM-InP и EA-InP, причем эти рефлексы неоднородно уширены за счет искажения структуры InP. Для MCM-InP имеется малоугловой пик, соответствующий упаковке трубок, а для AlPO-InP наблюдается смесь линий InP и цеолита. В случае CA-InP на дебаеграмме видны только полосы, соответствующие структуре матрицы в силу малого содержания полупроводника. Сохранение рефлексов матриц указывает на их структурное совершенство, что позволяет говорить об упорядоченной организации нитей в ансамбле. Помимо этого для MCM-InP и AlPO-InP имеются свидетельства наличия следов массивного InP на поверхности образцов (так называемая "обмазка"). Образцы на основе асбеста из-за большой длины волокон позволили растворить "обмазку" InP, но в порошкообразных образцах MCM-InP и AlPO-InP возможная "обмазка" не удалялась.

Количество InP в СА составило не более 1 vol.% по данным рентгеновского микронного анализа с участка образца, содержащего около 100 волокон. Это означает, что каналы заполнены на 20–30% по объему. Учитывая то, что рост InP начинается с поверхности, можно предположить форму нитей в виде полого цилиндра, имеющего стенку толщиной 0.7 nm. С учетом эффекта блокировки некоторых каналов в пучке волокон эта величина в среднем соответствует номинально двум монослоям (ML) InP, хотя не исключено, что это покрытие может состоять из островков в силу несоизмеримости параметров решетки матрицы и InP. В EA-InP содержание полупроводника составляет около 10 vol.%, причем упаковка каналов преимущественно вдоль волокон сохраняется.

2. Методика измерений

Для идентификации структуры InP были измерены спектры комбинационного рассеяния света при возбуждении линией $\lambda = 514.5$ nm Ag^+ -лазера в конфигурации обратного рассеяния. Спектральное разрешение прибора было не хуже 0.5 cm^{-1} , а мощность падающего на образец пучка составляла порядка 100 W/cm^2 . СП были восстановлены из спектров диффузного отражения порошкообразных образцов по методике Гуревича–Кубелки–Мунка [13] СФЛ были измерены при возбуждении линиями 514.5 и 457.9 nm Ag^+ -лазера. Измерение проведено при ориентации образца под углом 45° к лазерному лучу в проточном криостате при $T = 4–300$ К. Была произведена коррекция СФЛ на нулевую линию установки.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

1) Комбинационное рассеяние. Интенсивность СКР зависит от количества InP в матрице. Для AlPO-InP и CA-InP спектры очень слабы по сравнению с СКР MCM-InP и EA-InP. Все СКР (рис. 1) демонстрируют наличие колебаний, близких по частоте к ТО- и LO-фононам (303.7 и 345 cm^{-1}) массивного InP. Это дает основание предположить, что в результате внутрислоистого синтеза формируется покрытие с характерными In–P-связями. Более того, в CA-InP анизотропия структуры вызывает сильную поляризацию СКР [14]. LO-мода смягчается приблизительно на 10 cm^{-1} для всех рассмотренных образцов. Смягчение LO-колебания связано, по-видимому, с влиянием размерности структуры на спектр колебаний. Положение полосы ТО-колебания зависит от типа матрицы: наибольшее смещение наблюдается для AlPO-InP (рис. 2), меньшее смещение найдено для EA-InP, а для CA-InP и MCM-InP сдвиг одинаков. Можно указать на корреляцию между интенсивностью взаимодействия матрица–наполнитель и сдвигом ТО фонона. Наиболее ослаблены силовые константы In–P-связей в цеолите, где потенциальный рельеф матрицы наиболее отчетлив, а связи между молекулами InP ограничены направлением вдоль канала. Взаимодействие слоя InP и поверхности SiO_2 приблизительно одинаково в СА и MCM, причем в обеих матрицах возможно формирование слоя из нескольких ML на поверхности каналов. Для EA-InP возможно формирование InP как в широких каналах, со-

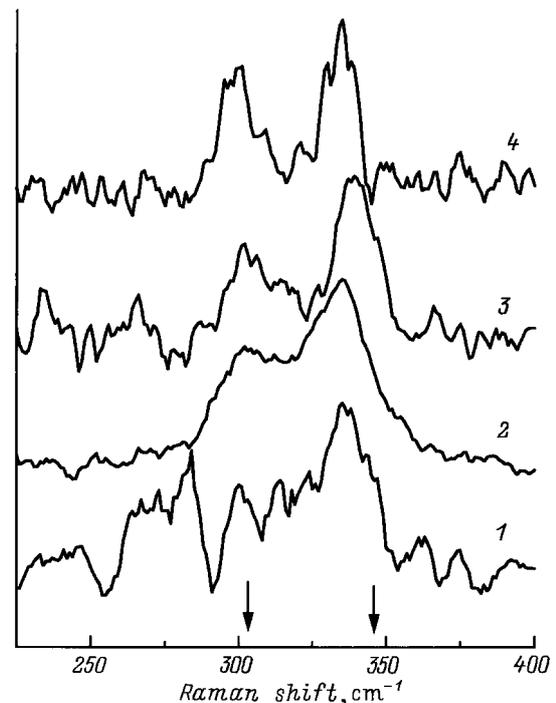


Рис. 2. СКР AlPO-InP (1), MCM-InP (2), CA-InP (3), EA-InP (4). Стрелки указывают положение ТО- и LO-мод в кристаллическом InP.

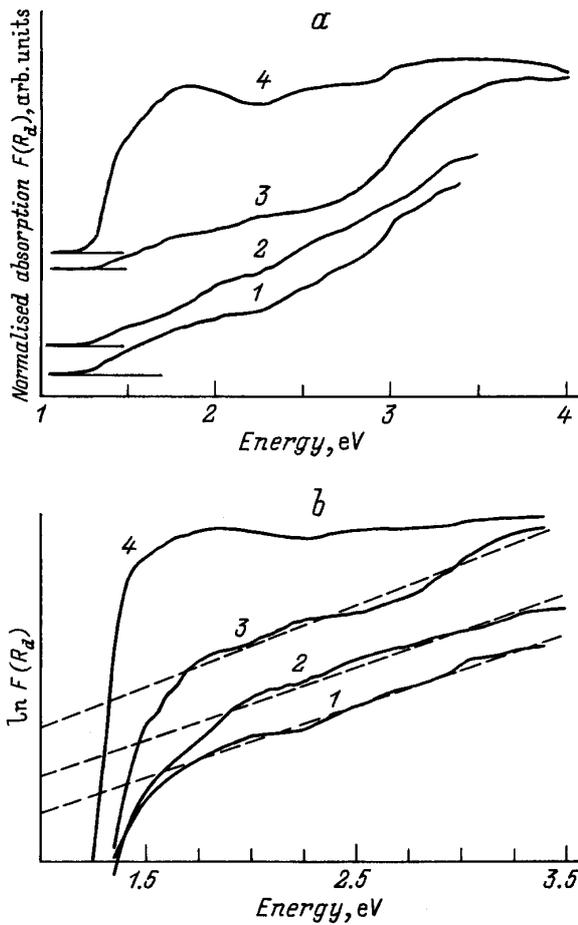


Рис. 3. *a* — СП AlPO-InP (1), MCM-InP (2), SA-InP (3), EA-InP (4); *b* — то же в полулогарифмическом масштабе. Кривые сдвинуты для ясности.

ответствующих структуре нетравленного асбеста (около 10% введенного InP), так и в полостях атомного сечения, образованных в ходе травления (до 90%). По-видимому, сильное взаимодействие с поверхностью обуславливает наличие широких полос и различие со СКР SA-InP.

Размытие ТО- и LO-полос и их плохое разрешение можно объяснить как разбросом параметров нитей в ансамбле, так и присутствием поверхностных колебаний. Поверхностные колебания (SO-мода) [15], как известно, характерны для низкоразмерных объектов, их частоты лежат между ТО- и LO-фононами. Присутствие SO-мод актуально, по-видимому, для MCM-InP. Помимо этого в СКР MCM-InP и AlPO-InP возможно присутствие вклада от "обмазки" на поверхности.

2) Спектры поглощения. Из СП (рис. 3) в свою очередь выделяется СП EA-InP. Край поглощения этого образца $E_g = 1.38$ eV, что весьма близко к $E_g = 1.32$ eV массивного InP. Напротив, СП SA-InP имеет малое поглощение вплоть до 3 eV. Аналогичный характер имеют СП MCM-InP и AlPO-InP: они размыты настолько, что демонстрируют линейное нарастание (край Урбаха) в полулогарифмических координатах, на-

чиная с $\hbar\omega > 1.7-1.9$ eV (рис. 3, *b*). Как правило, такой вид края соответствует размытию структуры полупроводника хаотическими локальными неоднородностями электрического поля (потенциальным рельефом). Поглощение в области $\hbar\omega < 1.7$ eV (рис. 3, *b*) может быть отнесено к "обмазке". В пользу последнего свидетельствует меньшее поглощение в этой области для SA-InP, InP с поверхности которого был стравлен. Принимая это во внимание, можно заключить, что запрещенная зона в спектре электронных состояний нитей много шире, чем у массивного InP.

В сильно разупорядоченных полупроводниках структура СП отражает комбинированную плотность состояний валентной зоны и зоны проводимости (правила отбора не действуют). Известно, что первый максимум электронной плотности в валентной зоне массивного InP, соответствующий *p*-подобным In-P-связывающим состоянием, лежит на 2-3 eV ниже уровня Ферми [16], причем разупорядочение кристаллической решетки приводит к размыванию этого максимума в сторону фундаментальной щели. Таким образом, наблюдаемый СП в целом соответствует спектру плотности состояний валентной зоны InP. Плотность состояний нитей экспоненциально

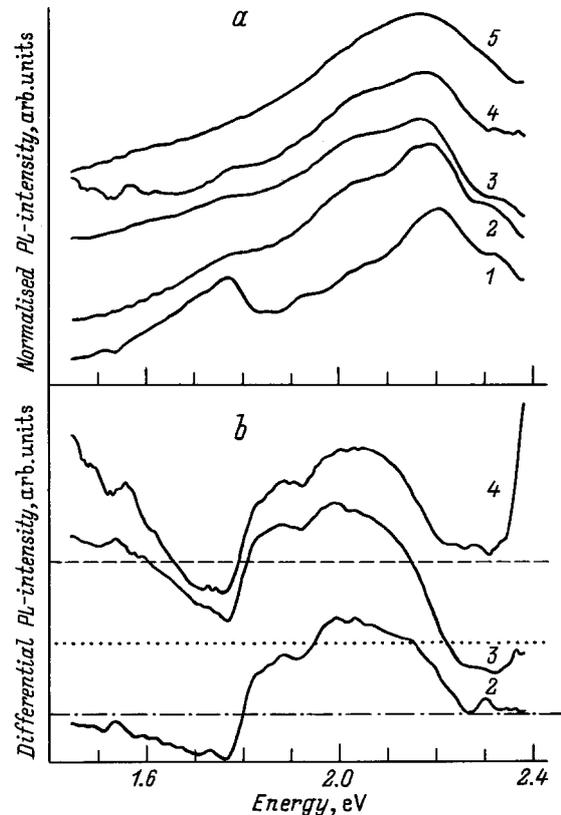


Рис. 4. *a* — СФЛ при $T = 4.5$ K для исходного цеолита AlPO₄-5 (1), AlPO-TMnIn (2), AlPO-InP с малым (3) и высоким (4) содержанием InP, а также последнего образца при $T = 280$ K (5); *b* — результат вычитания СФЛ 1 из спектров 2, 3 и 4 рис. *a*, соответственно кривые (2, 3, 4). Кривые сдвинуты вдоль оси ординат.

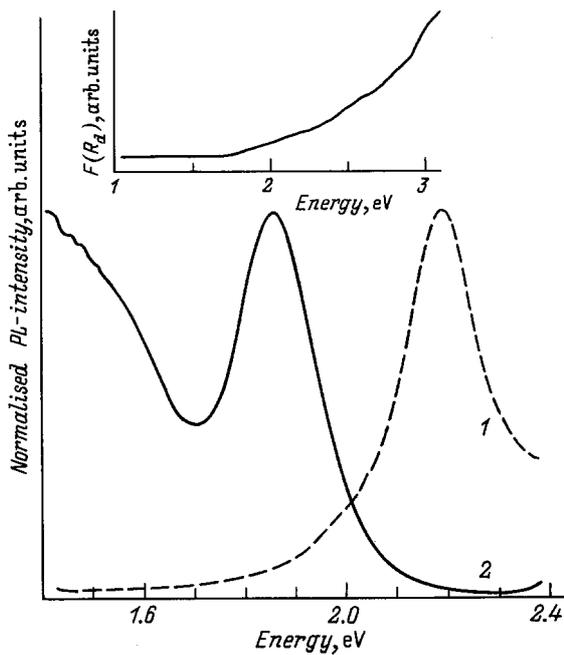


Рис. 5. СФЛ исходного MCM-41 (1) и MCM-InP с $d = 3.6 \text{ nm}$ (2) при $T = 290 \text{ K}$. На врезке — СП исходного MCM-41.

спадают в область края фундаментальной щели. Крутизна нарастания оптической плотности пропорциональна содержанию InP в матрице [17]. В спектрах, показанных на рис. 3,а, отсутствуют принципиальные различия, что свидетельствует о начальной стадии формирования зонной структуры полупроводниковых нитей. Этот факт, а также неоднородность топологии нити вдоль каналов не дают, к сожалению, возможности для проявления особенностей, связанных с 1D-плотностью состояний.

Таким образом, в рассмотренных образцах спектр электронной плотности вблизи уровня Ферми соответствует предельному случаю размерного квантования, для которого несуществен вклад от структуры кристаллической решетки полупроводника (аналогично случаю, рассмотренному в [4]). СП определяются взаимодействием In-P в нити и хаотическим потенциалом матрицы.

3) Фотолюминесценция. СФЛ QWR InP представлены на рис. 4-9. Наиболее неожиданной является ФЛ AlPO-InP (рис. 4), поскольку внедрение InP в цеолит практически не изменяет структуры спектра, за исключением слабовыраженного подъема при $\hbar\omega < 1.7 \text{ eV}$ и значительного уменьшения яркости ФЛ. Более того, в СФЛ AlPO-InP присутствуют все особенности, характерные для ФЛ пустого цеолита. Наибольшее изменение испытывает полоса с максимумом 1.77 eV, однако ее гашение связано не с формированием InP, а с заполнением центров адсорбции (спектр AlPO-TMIn). Это отчетливо видно из сравнения дифференциальных СФЛ (рис. 4, b). Понижение температуры с 280 до 4 К, не меняя характера СФЛ, приводит к увеличению яркости люминесценции и проявлению более тонкой структуры.

Таким образом, в СФЛ этого нанокompозита доминируют свойства матрицы.

Прямой противоположностью поведения QWR в цеолите является ФЛ MCM-InP. Из сопоставления спектров MCM и MCM-InP (рис. 5) видно, что чистая матрица имеет СФЛ, характерный для дефектов SiO₂ с максимумом сразу вслед за лазерной линией, в то время как заполненная матрица дает интенсивную полосу 1.85 eV. При понижении температуры происходит перераспределение интенсивности ФЛ в пользу низкочастотной части спектра и одновременно "голубой" сдвиг полосы ФЛ с 1.85 до 1.93 eV (рис. 6), последнее свойство характерно для межзонных переходов. Этот сдвиг наблюдается лишь в области $T > 70 \text{ K}$ (врезка на рис. 6).

Были сняты СФЛ трех различных модификаций MCM-InP. Оказалось, что по мере уменьшения диаметра каналов полоса 1.85 eV ($d = 3.6 \text{ nm}$) сдвигается в длинноволновую область (3.2 nm) и сливается с низкочастотным нарастанием интенсивности (2.8 nm) (рис. 7, a). В то же время увеличение мощности облучения (P_{ex}) приводит к насыщению низкочастотного перехода и возгоранию более высокочастотных полос (рис. 7, b).

СФЛ SA-InP занимает промежуточное положение между MCM-InP и AlPO-InP, так как в нем присутствуют как полосы характерные для матрицы, так и полосы InP (рис. 8, a). Положение 1.5 eV полосы ФЛ нитей InP согласуется с полосой 1.7 eV для 40 nm квантовых точек [18]. Изменение СФЛ с увеличением P_{ex} можно разделить на два процесса: 1) насыщение низкоэнергети-

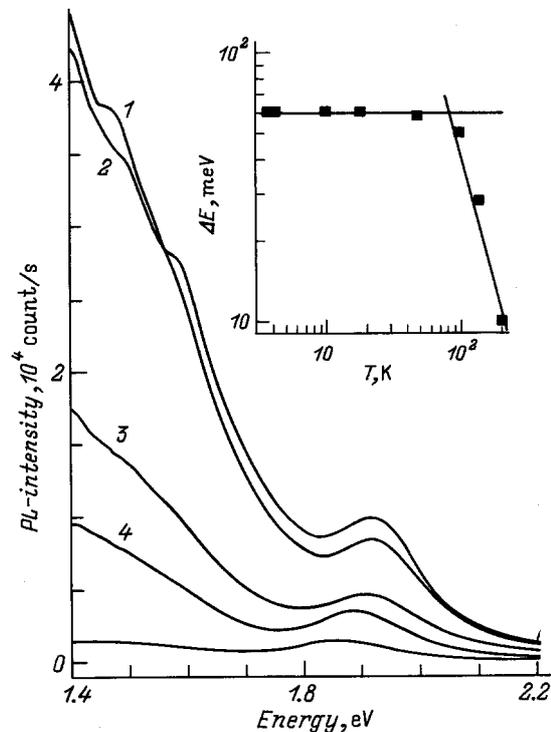


Рис. 6. СФЛ MCM-InP ($d = 3.6 \text{ nm}$) при разных температурах; врезка — сдвиг полосы 1.86 eV от температуры. Температура, К: 3.7 (1), 48 (2), 98 (3), 138 (4), 270 (5).

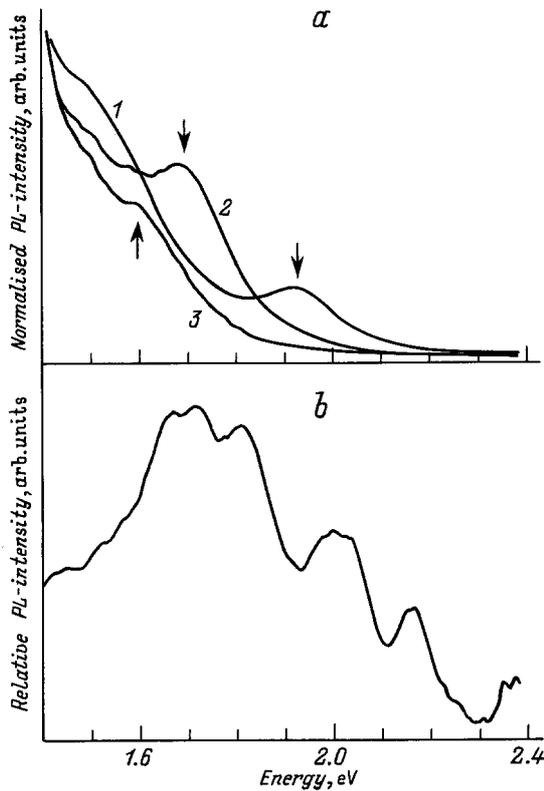


Рис. 7. *a* — СФЛ МСМ-InP с диаметрами нитей 3.6 (1), 3.2 (2) и 2.8 (3) nm при $T = 4.5\text{K}$. Стрелки показывают положение полосы связанных состояний; *b* — относительное изменение СФЛ МСМ-InP ($d = 2.8\text{ nm}$) при четырехкратном увеличении P_{ex} .

ческих переходов (подавление полосы 1.5 eV) и 2) расщепление полосы 2.15 eV на три полосы (рис. 8, *b*). Аналогичное расщепление было найдено для незаполненного асбеста (рис. 8, *c*). Следует отметить, что образцы на основе асбеста демонстрируют сильную зависимость СФЛ от поляризации падающего света, как это было обсуждено в [17].

В СФЛ EA-InP имеется полоса в области $\hbar\omega < 1.5\text{ eV}$, ее интенсивность резко возрастает с понижением температуры по сравнению с полосой ФЛ матрицы (полоса в области 2.15 eV) (рис. 9). СФЛ EA-InP позволил провести идентификацию полос спектра CA-InP.

Интерпретация СФЛ структурно-изолированных QWR возможна на основе модели, учитывающей релаксацию возбуждения через два конкурирующих канала: в пределах QWR и QWR-матрица. Отправным пунктом модели является ФЛ в незаполненной матрице, когда возбуждение и релаксация в интересующей нас области энергий происходят целиком через состояния поверхностных дефектов (схема 1 на рис. 10). При малом содержании наполнителя плотность его состояний также мала, и эти состояния привязаны по положению (геометрическому и энергетическому) к состояниям дефектов матрицы, служащих центрами адсорбции (назовем эти состояния

связанными). Поверхностные дефекты дают неглубокие состояния вблизи потолка валентной зоны диэлектрика. Для электронов из InP эти состояния являются акцепторами. Схема 2 соответствует малой плотности состояний InP, когда фотогенерация носителей происходит в InP, а рекомбинация идет преимущественно через связанные состояния InP и дефектов матрицы. С увеличением содержания полупроводника формируется общая для QWR зонная структура. При этом зонная схема соответствует случаю контакта полупроводник-диэлектрик, т.е. происходит выравнивание их уровней Ферми в области середины фундаментальной щели диэлектрика. Рентгенофотоэлектронные спектры кластеров в цеолитах [19] демонстрируют именно такой тип выравнивания. При этом рекомбинация через состояния InP становится преобладающей (схема 3).

В случае AlPO-InP излучательная рекомбинация идет преимущественно через связанные состояния по схеме 2, поскольку молекулы InP почти изолированы друг от дру-

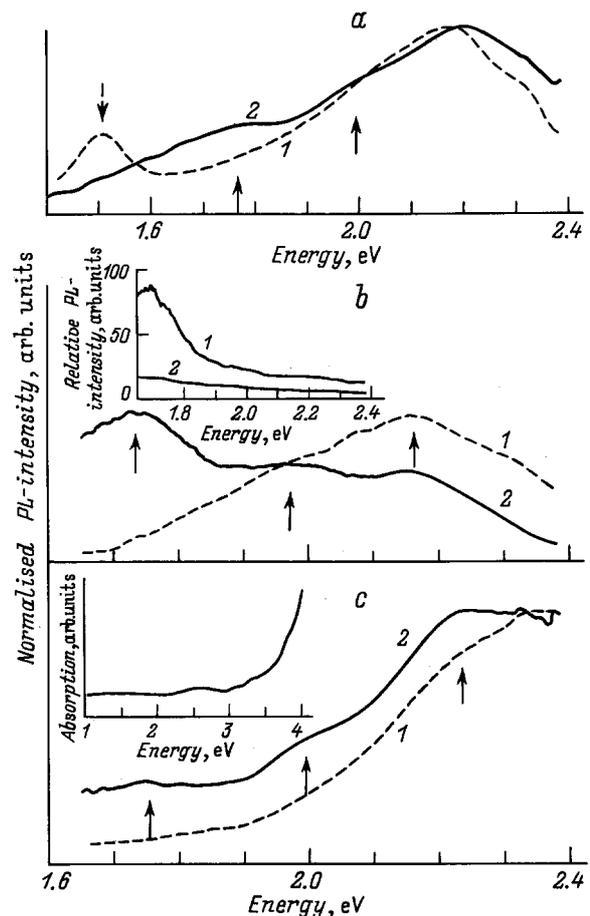


Рис. 8. *a* — СФЛ CA-InP ($T = 4.5\text{ K}$) при P_{ex} (1) и $50P_{\text{ex}}$ (2). *b* — расщепление полосы ФЛ связанных состояний CA-InP ($T = 280\text{ K}$), 1 — P_{ex} и 2 — $60P_{\text{ex}}$, стрелки показывают положение максимумов полос; врезка — относительное изменение СФЛ CA-InP (1) и CA (2) при 60-кратном увеличении P_{ex} . *c* — расщепление полосы ФЛ дефектных состояний исходного CA, 1 — P_{ex} , 2 — $60P_{\text{ex}}$; врезка — СП исходного CA.

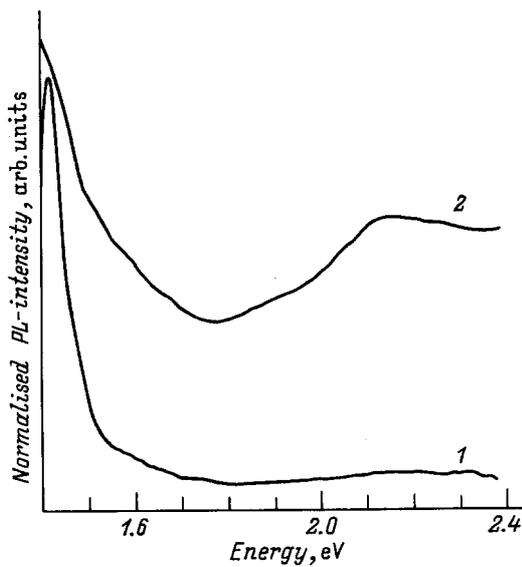


Рис. 9. СФЛ EA-InP при $T = 4.5$ (1) и 280 K (2).

га в канале атомного диаметра. В каналах СА возможно формирование нескольких ML InP, что делает равновероятной рекомбинацию по схемам 2 и 3. Соответственно в СФЛ наблюдается полоса 1.5 eV. При повышении P_{ex} эта полоса маскируется за счет двадцатикратного увеличения интенсивности ФЛ связанных состояний. Таким образом, канал релаксации в QWR проигрывает каналу QWR–матрица. Казалось бы, возможна простая сумма процессов по схемам 1 и 3. Однако поведение СФЛ полосы в области $\hbar\omega > 1.7$ eV при росте P_{ex} демонстрирует различие состояний дефектов в пустой матрице и связанных состояний в заполненной матрице. Как видно из СП СА (врезка на рис. 8, c), плотность состояний дефектов в области 2.5 eV очень мала. Поэтому увеличение P_{ex} лишь декорирует особенности СФЛ в этой области (рис. 8, c). В СА-InP ФЛ этих состояний испытывает более значительную трансформацию при росте P_{ex} (рис. 8, b). Относительное изменение полосы 1.75 eV в СА-InP в 5 раз выше, чем в СА (врезка на рис. 8, b). При прочих равных условиях (квантовый выход) это указывает на наличие дополнительной плотности состояний вблизи потолка валентной зоны матрицы. Отметим, что связанные состояния лежат несколько ниже по энергии, чем родственные им состояния дефектов в матрице. Это следует из сдвига максимумов расщепленной полосы приблизительно на 0.1 eV после введения InP. Пример EA-InP показывает, что при увеличении перекрытия волновых функций нитей ФЛ через связанные состояния подавляется.

Качественно отсутствие полосы 2.2 eV в MCM-InP имеет то же объяснение, что и в EA-InP (большая концентрация нитей InP). Однако требуют объяснения полоса 1.86 eV и ее "красный" сдвиг при уменьшении диаметра каналов. Из СП MCM (врезка на рис. 5) видно, что полоса состояний дефектов матрицы отстоит на

1.5 eV от потолка валентной зоны, что характерно для аморфного SiO₂ [20]. Это значение хорошо совпадает с положением полосы ФЛ MCM-InP, что указывает на связь данной полосы с ФЛ через состояния дефектов матрицы (схема 2). С другой стороны, на связь этой полосы с зонной структурой InP указывает температурная зависимость ее положения, аналогичная поведению низкочастотной части спектра, которая определенно вызвана рекомбинацией по схеме 3. Кроме того, если бы эта полоса была примесной, то ее положение осталось бы прежним.

Общепринято, что уменьшение диаметра QWR приводит к "голубому" сдвигу полосы межзонной ФЛ; напротив, СФЛ MCM-InP показывают "красный" сдвиг полосы по мере уменьшения диаметра каналов. Принимая по аналогии с СА-InP среднюю толщину слоя InP на поверхности канала, равной $2ML$, имеем при одинаковой толщине слоя тем большее заполнение канала, чем меньше его диаметр, а именно 28% при $d = 3.6$ nm против 36% при $d = 2.8$ nm. Уменьшение диаметра обуславливает больший интеграл перекрытия состояний в одном канале (увеличение плотности состояний в QWR). Кроме того, чем меньше диаметр канала, тем больше концентрация QWR в ансамбле, а перекрытие волновых функций состояний, принадлежащих соседним нитям, разделенным расстоянием в 0.8 nm, в свою очередь трехмеризует этот ансамбль (интерфейс QWR–QWR). Таким образом, оба этих интерфейса приводят к понижению энергии связанных состояний, что проявляется в виде "красного" сдвига полосы ФЛ. В то же время при повышении P_{ex} полоса ФЛ сдвигается вверх по энергии, что характерно для наноструктур с малой плотностью состояний [21] при насыщении носителями низколежащих по энергии уровней. Удовлетворительное описание происхождения данной полосы возможно с позиции связанных состояний, заселенность которых является результатом взаимодействия с нитями в каналах. В отличие от СА-InP в случае MCM-InP равновесие между каналами релаксации возбуждения смещено в сторону схемы 3.

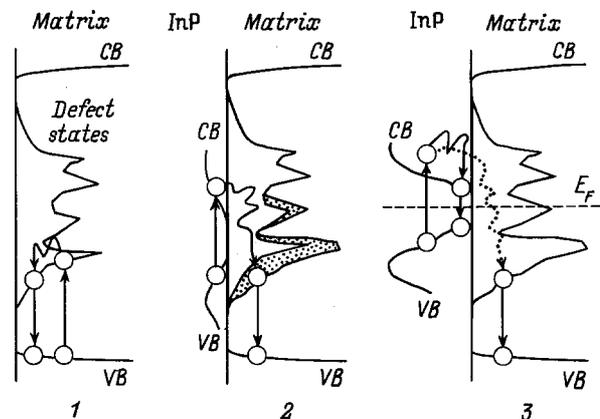


Рис. 10. Схема процессов ФЛ в незаполненной матрице (1) и матрицах с малой (2) и высокой (3) концентрацией наполнителя. Связанные состояния на схеме 2 затемнены.

Таким образом, СФЛ структурно-изолированных QWR определяются конкуренцией двух каналов релаксации возбуждения (через состояния полупроводника и состояния полупроводника, связанные с состояниями дефектов матрицы). В зависимости от результата конкуренции этих каналов либо взаимодействие с матрицей преобладает (AlPO-InP), либо каналы равновероятны (SA-InP и MSM-InP), либо влиянием матрицы можно пренебречь (EA-InP). Фактором, смещающим равновесие, является трехмеризация ансамбля нитей вследствие их взаимодействия.

В настоящей работе исследована взаимосвязь проявлений оптических свойств структурно-изолированных квантовых нитей III-V полупроводника с высокой ионностью связи и влиянием поля матрицы. В наноструктурах из 2–3 ML полупроводника с полярными связями в отличие от элементарных полупроводников большую роль приобретает взаимодействие нити с потенциальным рельефом матрицы. Плотность состояний таких нитей размыта вблизи краев фундаментальной щели, поскольку влияние матрицы искажает кристаллическую решетку полупроводникового покрытия. Оптическое поглощение определяется в основном взаимодействием структурных элементов в нити, положение края поглощения не зависит от диаметра нити, форма края соответствует правилу Урбаха. Этим определяется неприменимость приближения эффективной массы для оценки квантового размерного эффекта. Релаксация возбуждения в таких QWR перераспределяется между нитью и матрицей. Поэтому при равновесии между каналами рекомбинации в ФЛ заметную роль играют связанные состояния полупроводника и матрицы. Взаимодействие нитей в ансамбле увеличивает вклад наполнителя в формирование оптических свойств нанокompозита. Таким образом, в отличие от предельно тонких QWR, выращенных эпитаксиально, интерфейсные эффекты в структурно-изолированных QWR играют определяющую роль.

Настоящая работа поддержана частично грантами НТП "Физика твердотельных наноструктур" 2-026/4 и Российского фонда фундаментальных исследований 96-02-17963, а также EU ESPRIT программой 7260 "SOLDES".

Список литературы

- [1] В.Н. Богомолов. УФН **124**, 171 (1978).
- [2] Ю.А. Алексеев, В.Н. Богомолов, Т.Б. Жукова, В.П. Петрановский, С.Г. Романов, С.В. Холодкевич. Изв. АН СССР. Сер. физ. **50**, 418 (1986).
- [3] V.N. Bogomolov, S.V. Kholodkevich, S.G. Romanov, L.S. Agroskin. Solid. State Commun. **47**, 181 (1983).
- [4] S.G. Romanov. J. Phys.: Cond. Matter **5**, 1081 (1993).
- [5] V.V. Poborchii, M.S. Ivanova, I.A. Salomatina. Superlatt. Microstruc. **16**, 133 (1994).
- [6] R. Leon, D. Margoese, G. Stuky, P.M. Petroff. Phys. Rev. **B52**, R2285 (1995).
- [7] Л.В. Келдыш. Письма в ЖЭТФ **29**, 716 (1979).
- [8] M.W. Anderson, G.K. Logothetis, A.G. Taylor, N. Wallace, H.M. Yates. Adv. Mater. Opt. Electron. **2**, 313 (1993).
- [9] A. Naumann, W. Drescher. Amer. Mineral. **51**, 711 (1966).
- [10] В.П. Петрановский. Частное сообщение.
- [11] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.C. Beck. Nature **359**, 710 (1992).
- [12] G. Finger, J. Richter-Mendau, M. Bulow, J. Kornatowski. Zeolites **11**, 443 (1991).
- [13] А.П. Иванов. Оптика рассеивающих сред. Наука и техника, Минск (1969).
- [14] В.В. Поборчий. Частное сообщение.
- [15] R. Ruppin. J. Phys. C: Solid State Phys. **8**, 1969 (1975).
- [16] M.I. Theye, A. Gheoghiu, D. Udron, C. Senemaud, E. Bellin, J. von Bardeleben, S. Squelard, J. Dupin. J. Non-Cryst. Sol. **97&98**, 1107 (1987).
- [17] S.G. Romanov, C.M. Sotomayor Torres, H.M. Yates, M.E. Pemble, V. Butko, V. Tretijakov. J. Appl. Phys. In press.
- [18] A. Kurtenbach, K. Eberi, T. Shitara. Appl. Phys. Lett. **66**, 361 (1995).
- [19] С. Гагарин, Ю. Тетерин, В. Комаров, И. Урбанович, Т. Гинтовт. ДАН СССР **274**, 1087 (1984).
- [20] H.R. Philipp. J. Non-Cryst. Sol. **8–10**, 627 (1972).
- [21] D. Hessman, P. Castrillo, M.-E. Pistol, C.Pryor, L. Samuelson. Appl. Phys. Lett. **69**, 749 (1996).