

Люминесценция квантовых нитей CdSe/Al₂O₃ при высоких уровнях фотовозбуждения

© В.С. Днепровский, Е.А. Жуков, В.Л. Лясковский, М.В. Рыжков, И.В. Толпейкин, А.И. Шаталин

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119992 Москва, Россия

E-mail: scon281@phys.msu.su

(Поступила в Редакцию 12 января 2004 г.)

Обнаруженные нелинейная зависимость интенсивности люминесценции квантовых нитей CdSe/Al₂O₃ от уровня фотовозбуждения и асимметричное уширение спектров люминесценции, сопровождающееся сдвигом максимума в высокочастотную область, объяснены доминирующим эффектом заполнения фазового пространства для экситонов в нитях с различным поперечным сечением.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 02-02-16167) и программы „Интеграция“.

1. Введение

В ряде теоретических работ [1–5] показано, что в спектрах оптического поглощения и люминесценции квантовых нитей доминируют экситонные переходы: происходит концентрация силы осциллятора на длине волны основного экситонного перехода. По сравнению с поглощением экситонов поглощение, определяемое межзонными переходами несвязанных электронов и дырок, в квантовых нитях значительно слабее. При этом зоммерфельдовский вклад в поглощение „экситонного континуума“ существенно меньше (зоммерфельдовский фактор менее единицы), чем для двумерных и трехмерных (объемных) полупроводников.

В полупроводниковых квантовых нитях с диэлектрическим барьером, в которых $\epsilon_s \gg \epsilon_d$ (ϵ_s , ϵ_d — диэлектрические проницаемости полупроводника и диэлектрика), при уменьшении поперечных размеров энергия связи и сила осциллятора экситонов увеличиваются не только за счет размерного квантования, но и в результате „диэлектрического усиления“. Диэлектрическое усиление возникает за счет того, что электрическое поле электрона и дырки, образующих экситон в квантовой нити, перераспределяется из-за значительно меньшей величины диэлектрической проницаемости диэлектрика по сравнению с полупроводником. В квантовых нитях малого поперечного сечения большинство силовых линий электрического поля, соединяющих электрон и дырку, проходит через диэлектрик, и при указанном выше соотношении значений диэлектрических проницаемостей полупроводника и диэлектрика усиливается кулоновское притяжение между электроном и дыркой. Явление диэлектрического усиления экситонов было предсказано в [6–8] для тонких пленок и в [5,9–11] для квантовых нитей. В [12] зарегистрировано увеличение в несколько раз энергии связи экситонов в квантовых нитях InP с диэлектрическим барьером (полупроводник был кристаллизован в прозрачных полых нанотрубках хризотил-асбеста) по сравнению с энергией квантовых нитей InP с полупроводниковы-

ми барьерами. Подбирая при изготовлении квантовых нитей полупроводниковые и диэлектрические материалы с различными значениями диэлектрических проницаемостей, можно изменять энергию связи и силу осциллятора экситона в квантовых нитях в широких пределах — осуществлять „инженерию кулоновского взаимодействия“ [5].

В настоящей работе обнаружены изменения спектров фотолюминесценции квантовых нитей CdSe/Al₂O₃ и измеренных для сравнения спектров фотолюминесценции монокристаллов CdSe с ростом уровня возбуждения. Анализ спектров фотолюминесценции квантовых нитей CdSe/Al₂O₃, полученных при высоких уровнях возбуждения, позволил определить процессы, возникающие при больших концентрациях экситонов.

2. Изменение спектров фотолюминесценции квантовых нитей CdSe/Al₂O₃ и монокристаллов CdSe при увеличении уровня фотовозбуждения

Для приготовления образцов квантовых нитей в прозрачной диэлектрической матрице Al₂O₃ (слой толщиной в несколько микрон на алюминиевой фольге) электрохимическим травлением в 10% растворе серной кислоты при комнатной температуре создавались полые сквозные каналы радиусом 4–6 nm. Поперечные размеры каналов измерены с помощью атомно-силового микроскопа [13]. Полупроводник CdSe кристаллизовался в наноканалах матрицы с использованием метода электрохимического замещения. По-видимому, он кристаллизовался не только в полых наноканалах, но и на поверхности использованных нами образцов в виде островков объемного материала. Именно этим обстоятельством можно объяснить особенности спектров люминесценции охлажденных до гелиевой температуры образцов (рис. 1), полученные для разных

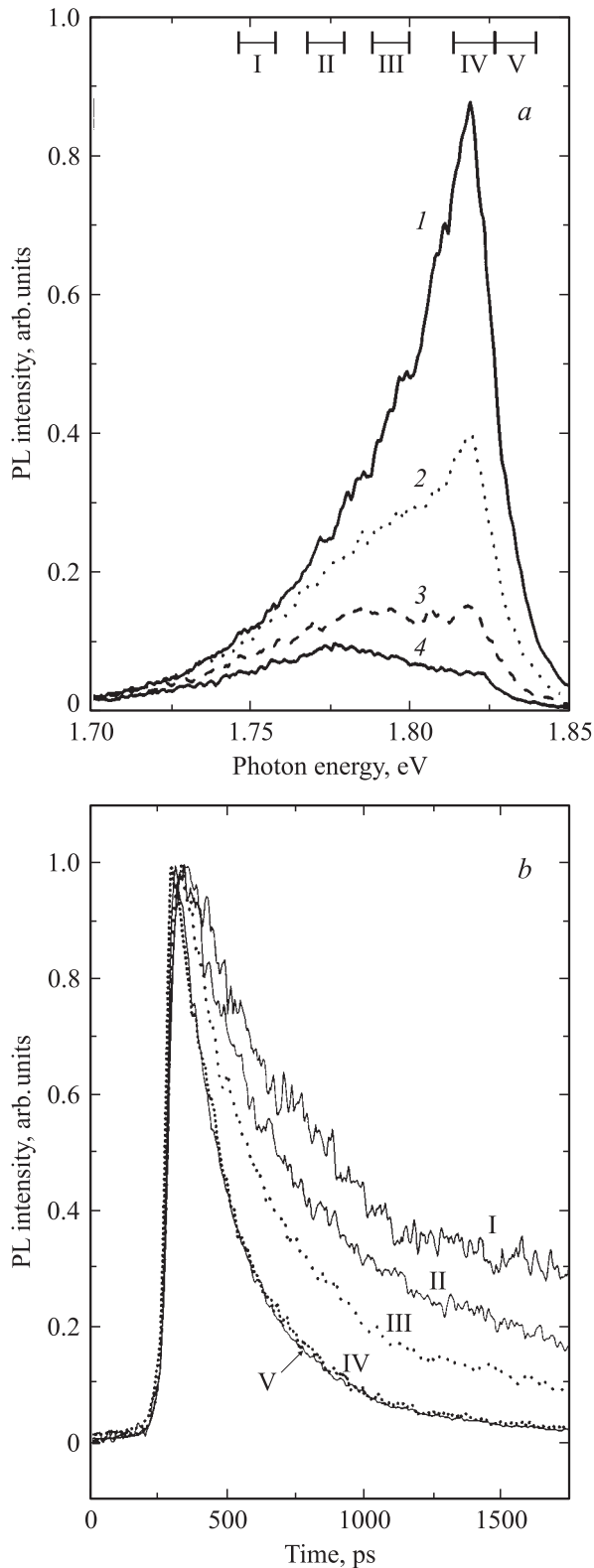


Рис. 1. *a*) Спектры фотолюминесценции образца CdSe/Al₂O₃ (18 K), полученные в различные моменты времени после импульса накачки: 0–80 (1), 190–270 (2), 460–540 (3) и 720–820 ps (4). *b*) Изменение интенсивности люминесценции во времени для различных участков спектров, показанных на части *a*.

промежутков времени после возбуждения слабыми по интенсивности пикосекундными импульсами второй гармоники титан-сапфирового лазера ($h\nu = 3.1$ eV, длительность импульса 1.5 ps, частота повторения импульсов 82 MHz, плотность энергии накачки $0.2 \mu\text{J}/\text{cm}^2$), накачиваемого аргоновым лазером. В развернутых во времени спектрах люминесценции, зарегистрированных с помощью полихроматора, скрещенного со стрик-камерой Hamamatsu C1587, работающей в режиме синхронного сканирования, обнаружены две полосы люминесценции (рис. 1, *a*). При этом низкочастотная полоса, которую мы связываем с люминесценцией объемного полупроводника (люминесценция на частоте первого фононного повторения экситона — *A-LO*-полоса [14]), затухает с характерным для этого канала рекомбинации временем около 1 ns. Высокочастотная полоса с максимумом в окрестности 1.82 eV, которую мы приписываем люминесценции квантовых нитей, затухает значительно быстрее (рис. 1, *b*). Интенсивность этой полосы зависит от поляризации возбуждающего излучения. При возбуждении образцов непрерывным линейно поляризованным излучением He–Cd-лазера интенсивность люминесценции в том случае, когда направление поляризации луча лазера перпендикулярно оси наноканалов, заполненных полупроводником, была меньше [15], чем при наличии компоненты поляризации, направленной вдоль оси наноканалов (угол в 45° между направлением поляризации излучения лазера и осью наноканалов). Это обстоятельство позволяет предположить, что полупроводник кристаллизовался в наноканалах матрицы преимущественно в виде квантовых нитей. Внутри тонких (поперечные размеры много меньше длины волны возбуждающего излучения) полупроводниковых нитей, окруженных средой с меньшей диэлектрической проницаемостью (в нашем случае диэлектриком), значительно — в $(\epsilon_d + \epsilon_s)/2\epsilon_d$ раз [12] — ослаблена компонента поля, перпендикулярная оси нитей. Уменьшением поглощения поляризованного таким образом излучения накачки можно объяснить падение интенсивности люминесценции.

Поскольку полосы люминесценции (рис. 1) расположены близко друг к другу и даже частично перекрываются, мы проводили измерения также с пластинками нелегированного монокристаллического CdSe, полученного из газовой фазы, что позволило, в частности, выявить различия в изменении спектров при повышении уровня возбуждения.

На рис. 2 представлены спектры люминесценции образцов CdSe/Al₂O₃ и монокристаллического CdSe, полученные при слабых уровнях возбуждения. Образцы CdSe/Al₂O₃ возбуждались импульсами излучения второй гармоники (2.3 eV) Nd:YAlO₄-лазера, работавшего в режиме модуляции добротности (длительность импульса генерации 14 ns). Для эффективного поглощения излучения накачки (необходимо иметь излучение, поляризованное вдоль наноканалов с полупроводником) луч накачки составлял угол 45° с нормалью к поверхности образца и был поляризован в плоскости падения.

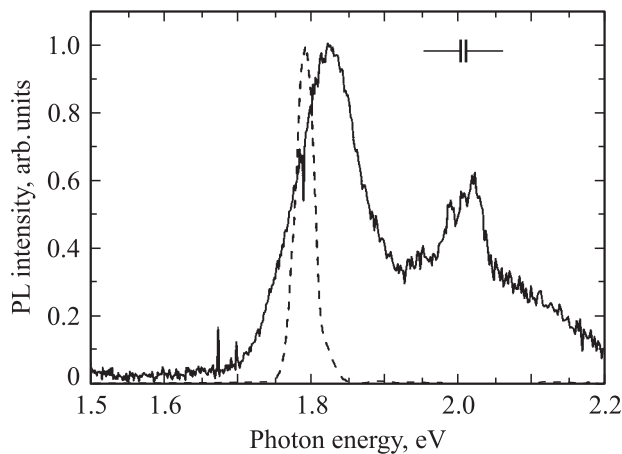


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции образца $\text{CdSe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (сплошная линия) и монокристалла CdSe (штриховая линия) при малых уровнях фотовозбуждения. Температура образцов 80 К.

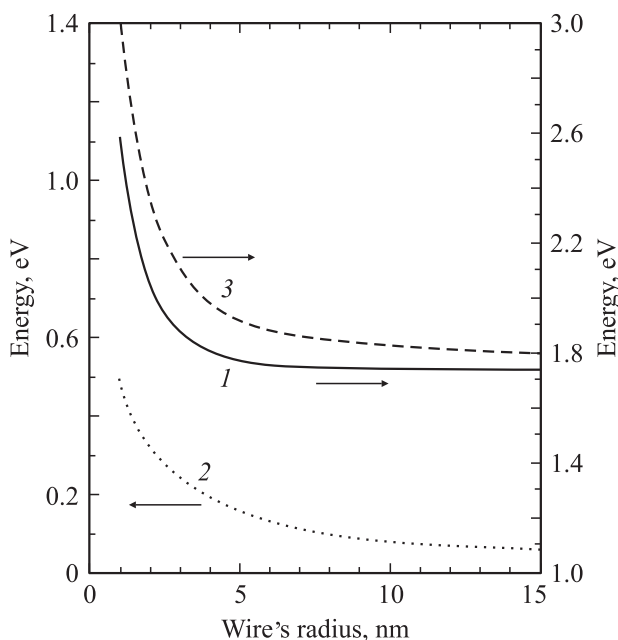


Рис. 3. Рассчитанные значения зависимостей энергий экситонного перехода (1), энергии связи экситона (2) и ширины одномерной запрещенной зоны (3) от радиуса квантовых нитей $\text{CdSe}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Пластины монокристаллического CdSe толщиной около $20\ \mu\text{m}$ возбуждались пикосекундными (30 ps) импульсами второй гармоники неодимового лазера, работавшего в режиме синхронизации мод. Луч накачки направлялся под углом 45° к плоскости (1210).

Как видно из рис. 2, максимум полосы люминесценции образца $\text{CdSe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ сдвинут в высокочастотную область по отношению к линии люминесценции слабо возбужденного монокристалла CdSe (к линии $A-LO$ — первого фононного повторения экситона). Такой высокочастотный сдвиг и зависимость интенсивности люминес-

ценции от поляризации возбуждающего излучения позволяют нам предположить, что полоса люминесценции с максимумом $1.82\ \text{eV}$ определяется экситонными переходами в квантовых нитях. Сравнение энергии экситонного перехода с теоретически рассчитанными (рис. 3) зависимостями энергии экситонных переходов от радиуса квантовых нитей полупроводник/диэлектрик позволяет оценить радиусы квантовых нитей (3–6 nm). При этом учитывается значительная (около $130\ \text{meV}$) полуширина линии экситонного перехода, связанная, по-видимому, с дисперсией поперечных размеров квантовых нитей. Эти данные согласуются с измеренными значениями поперечных размеров наноканалов матрицы Al_2O_3 , в которых кристаллизовался полупроводник. С ростом уровня возбуждения изменяются спектры люминесценции образцов $\text{CdSe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и монокристаллического CdSe кардинальным образом различаются. При повышении интенсивности накачки пластин монокристаллического CdSe появляются новые полосы люминесценции, сдвинутые в низкочастотную область по отношению к линии первого фононного повторения экситона $A-LO$ (рис. 4, a).

Как видно из рис. 4, b и 2, спектр люминесценции образца $\text{CdSe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ при низком уровне возбуждения состоит из двух полос. Результаты контрольных измерений спектров люминесценции матрицы Al_2O_3 без кристаллизованного в наноканалах полупроводника свидетельствуют о том, что именно ей принадлежит высокочастотная полоса с максимумом в окрестности $2\ \text{eV}$. С ростом уровня возбуждения в спектрах происходят следующие изменения: начинает доминировать полоса люминесценции ($1.82\ \text{eV}$) квантовых нитей $\text{CdSe}/\text{Al}_2\text{O}_3$; ее асимметричное уширение (преимущественно за счет высокочастотного плеча) сопровождается сдвигом максимума в высокочастотную область (рис. 4, c); зависимость интенсивности люминесценции от уровня возбуждения для различных спектральных интервалов, показанных на рис. 4, b, нелинейная (обнаружено „насыщение“ интенсивности люминесценции, рис. 5).

Мы связываем нелинейную зависимость интенсивности люминесценции от интенсивности накачки для различных участков спектра (рис. 5) и особенности изменения формы спектров (рис. 4, b, c) с нелинейным поглощением в квантовых нитях $\text{CdSe}/\text{Al}_2\text{O}_3$, обладающих значительной дисперсией поперечных размеров. С ростом уровня возбуждения в квантовых нитях развиваются различные нелинейные процессы, которые могут сосуществовать и конкурировать друг с другом [16,17]. Так, процессы экранирования экситонов, заполнения фазового пространства для экситонов, заполнения состояний электронных и дырочных одномерных энергетических зон (динамический эффект Бурштейна–Мосса) определяют уменьшение поглощения на частотах экситонных переходов, а перенормировка (уменьшение) ширины одномерной запрещенной зоны при большой концентрации носителей вызывает увеличение поглощения. В квантовых нитях полупроводник/диэлектрик, имеющих большую энергию связи экситонов, уменьшение

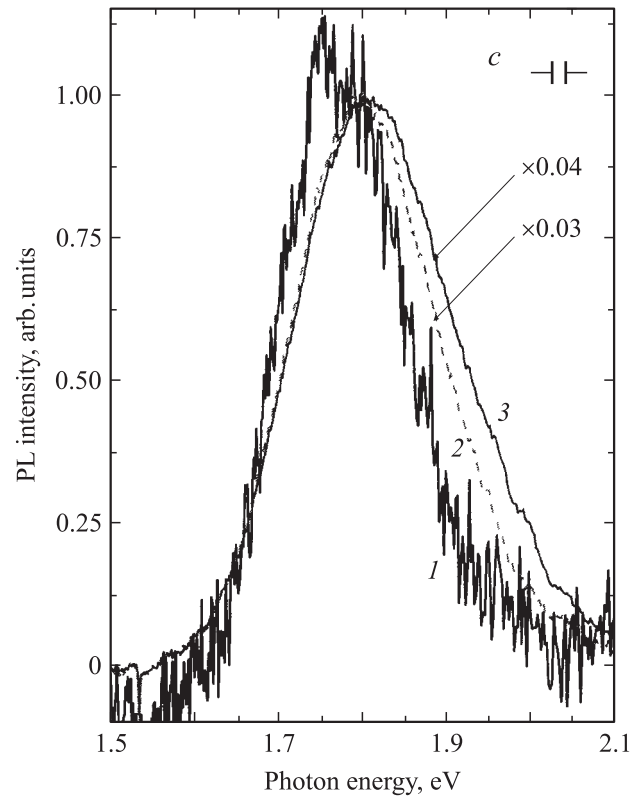
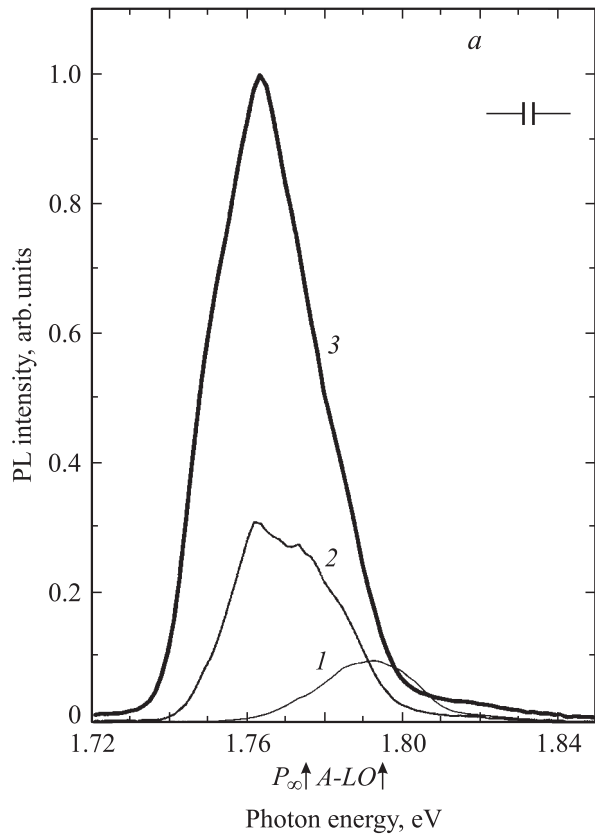


Рис. 4 (продолжение).

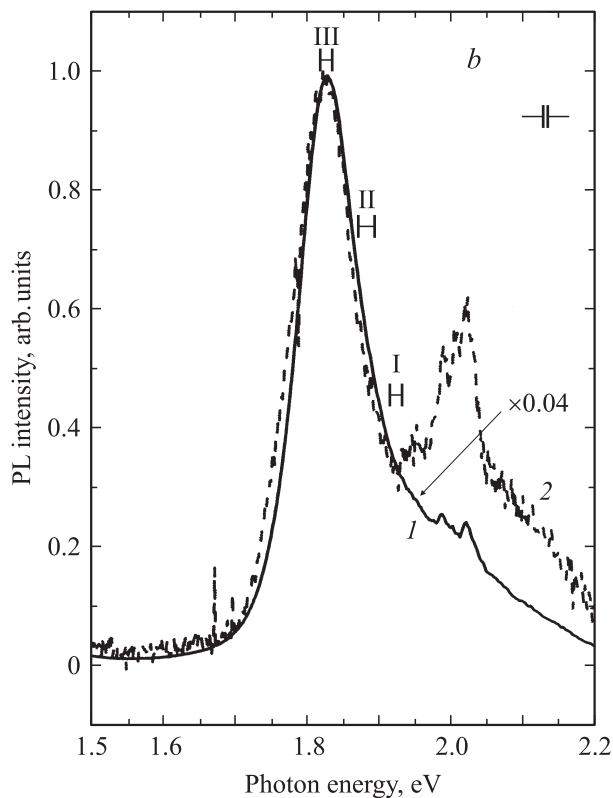


Рис. 4. Спектры фотолюминесценции монокристалла CdSe (80 K) (a), образцов CdSe/Al₂O₃ (80 K) (b) и CdSe/Al₂O₃ (300 K) (c) при различных уровнях возбуждения (MW/cm²): a) 1 — 1, 2 — 10, 3 — 100; b) 1 — 0.4, 2 — 10; c) 1 — 0.4, 2 — 5, 3 — 10.

(насыщение) поглощения и, следовательно, нелинейное изменение интенсивности люминесценции на частоте экситонных переходов с ростом уровня возбуждения, по-видимому, связаны с доминирующим явлением заполнения фазового пространства для экситонов. Заполнение фазового пространства возникает из-за того, что экситоны состоят из электронов и дырок, подчиняющихся принципу Паули. В создании экситонов участвуют только те электронно-дырочные состояния, которые еще не заняты свободными электронами и дырками. Таким образом, большое число возбужденных электронов и дырок уменьшает электронно-дырочное притяжение не только за счет экранирования, но и вследствие заполнения фазового пространства. Явление экранирования экситонов свободными носителями, по-видимому, ослаблено, так как в квантовой нити носители могут двигаться только в одном направлении, практически не влияя на силовые линии поля, расположенные в барьерном материале. Квантовые нити с большим поперечным размером формируют низкочастотную часть спектра люминесценции. Заполнение фазового пространства возникает в первую очередь в квантовых нитях с большим поперечным сечением, т.е. в квантовых нитях с большей эффективной длиной экситонов. Этим можно объяснить изменение формы спектров люминесценции с ростом мощности накачки (рис. 4, b, c), сопровождающееся сдвигом максимума спектров в коротковолновую область.

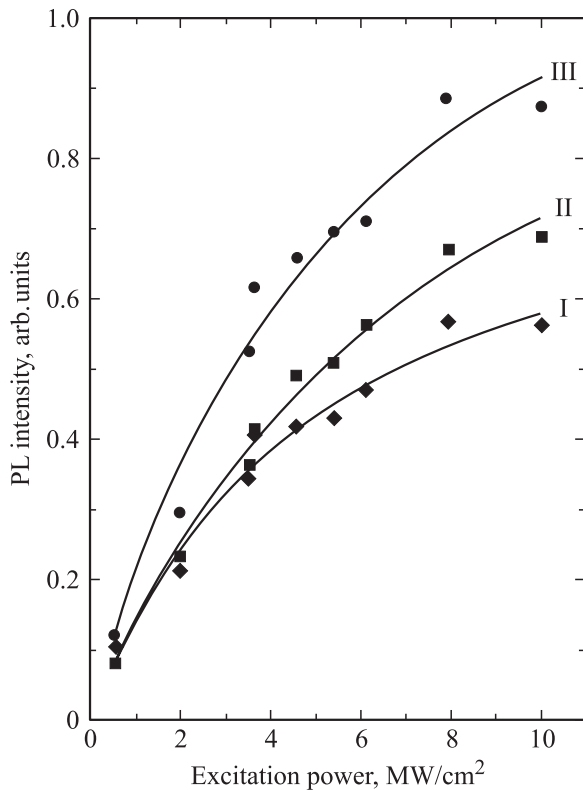


Рис. 5. Зависимость интенсивности фотолюминесценции образца CdSe/Al₂O₃ от уровня возбуждения для различных частей спектра, показанных на рис. 4, *b*.

Результаты теоретического расчета эффективной длины экситонов ($l = 5\text{--}10\text{ nm}$) в полупроводниковых (CdSe) квантовых нитях с диэлектрическим барьером при диаметре нити $6\text{--}10\text{ nm}$ [12] позволяют оценить линейную концентрацию экситонов (число экситонов на единицу длины), необходимую для проявления эффекта заполнения фазового пространства: $n_{\text{ph}} = l^{-1} \cong 10^6\text{ cm}^{-1}$. Оценки показывают, что такая концентрация экситонов была достигнута в эксперименте. Стационарная линейная концентрация возбужденных экситонов (в нашем случае измеренное время жизни экситонов $\tau_{\text{ex}} \cong 10^{-10}\text{ s}$ много меньше длительности возбуждающего импульса лазера τ) составляет

$$n \cong \beta \frac{\tau_{\text{ex}} W}{\tau S L h \nu N} \approx 10^6\text{--}10^7\text{ cm}^{-1}.$$

При оценке использовались следующие значения: энергия, поглощенная в образце толщиной $L \approx 5\text{ }\mu\text{m}$ при максимальной накачке, $W = 0.2\text{ mJ}$ (для измерения поглощения излучения второй гармоники лазера использовались образцы, в непрозрачной подложке которых были вытравлены окна); измеренная с помощью атомно-силового микроскопа плотность пор (полых каналов), заполняемых полупроводником, $N \approx 10^{11}\text{ cm}^{-2}$ [13]; площадь пятна возбуждения $S = 10^{-2}\text{ cm}^2$; квантовый выход процесса преобразования поглощенных фотонов в экситоны $\beta \cong 0.5$.

Зависимости интенсивности люминесценции от уровня возбуждения для различных интервалов спектра люминесценции (рис. 5) могут быть аппроксимированы так же, как в [18] при использовании модели насыщения. Интенсивность люминесценции ($I \sim n$) равна

$$I = \frac{n}{1 + n/n_s},$$

где плотность экситонов, необходимая для насыщения, $n_s \sim P_s$; P_s — соответствующая мощность (параметр) насыщения. Таким образом, мощность насыщения — это мощность накачки, при которой интенсивность люминесценции уменьшается вдвое по сравнению с ее значением при линейном росте с увеличением уровня возбуждения. Значения мощности насыщения для различных спектральных интервалов (для одномерных экситонов с разной эффективной бортовой длиной) приведены на рис. 6. Как видно из этого рисунка, параметр насыщения растет с увеличением энергии спектрального интервала, что можно объяснить как соответствующим увеличением интенсивности накачки для создания необходимой для возникновения процесса заполнения фазового пространства концентрации экситонов с меньшей эффективной длиной, так и уменьшением (рис. 1) их времен рекомбинации. Уменьшение параметра насыщения для охлажденных до азотной температуры образцов (рис. 6) можно связать с увеличением времени жизни экситонов при понижении температуры. В этом случае необходимую для заполнения фазового пространства концентрацию экситонов можно создать при меньших интенсивностях излучения накачки.

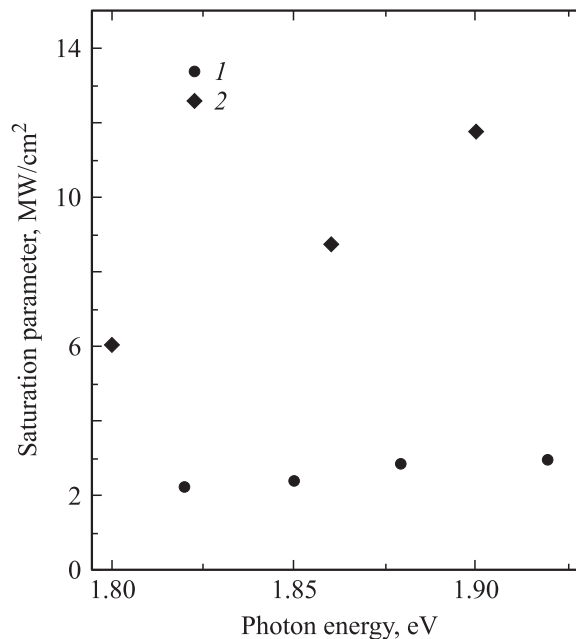


Рис. 6. Спектральная зависимость параметра насыщения фотолюминесценции для квантовых нитей CdSe/Al₂O₃. Температура образца 80 (1) и 300 K (2).

Из рис. 4, *b*, *c* следует, что при комнатной температуре образцов квантовых нитей CdSe/Al₂O₃ уширение полосы люминесценции экситонов и сдвиг ее максимума в коротковолновую область спектра при повышении интенсивности накачки проявляются сильнее, чем при азотной температуре. Это может быть связано с большим влиянием процесса перенормировки ширины одномерной запрещенной зоны, компенсирующего коротковолновый сдвиг полосы люминесценции при низкой температуре. Следует отметить, что в монокристаллах CdSe при больших уровнях возбуждения при комнатной температуре образцов доминирует динамический эффект Бурштейна–Мосса, а при низких температурах — эффект перенормировки (уменьшения ширины) запрещенной зоны [19].

С увеличением уровня возбуждения в спектрах люминесценции монокристаллов CdSe возникают новые полосы, которые (в отличие от спектров люминесценции образцов CdSe/Al₂O₃) сдвигаются в область меньших энергий (рис. 4, *a*). Можно предположить [20] (см. рассчитанные значения энергий соответствующих переходов, показанные стрелками на рисунке), что полоса люминесценции *A-LO* сменяется полосой люминесценции *P_∞*, обусловленной неупругим экситон-экситонным взаимодействием с образованием фотона и свободных электрона и дырки ($ex + ex \rightarrow hv + e + h$), и полосой люминесценции электронно-дырочной плазмы. По-видимому, в нашем случае обе полосы люминесценции возникают одновременно, так как специальные меры для создания однородного по пространству уровня возбуждения (например, за счет выделения центральной части пятна возбуждения) не предпринимались.

3. Заключение

Обнаруженные изменения спектров люминесценции квантовых нитей CdSe/Al₂O₃ при высоких уровнях фотовозбуждения (асимметричное уширение, сопровождающееся сдвигом максимума спектра люминесценции в коротковолновую область спектра), нелинейная зависимость интенсивности люминесценции от интенсивности накачки (насыщение интенсивности люминесценции), зависимость параметра насыщения от энергии соответствующего участка спектра люминесценции (от поперечных размеров квантовых нитей) и температуры образцов объяснены доминирующим эффектом заполнения фазового пространства для экситонов, зависимостью этого эффекта и соответственно параметра насыщения от боровской длины экситона и времени его рекомбинации.

Авторы выражают признательность С.А. Гаврилову за приготовление образцов квантовых нитей CdSe/Al₂O₃ и Е.А. Мулярову за предоставление результатов расчетов энергии связи и эффективной боровской длины экситонов полупроводниковых квантовых нитей в диэлектрической матрице.

Список литературы

- [1] T. Ogawa, T. Takagahara. Phys. Rev. B **43**, 14 325 (1991).
- [2] T. Ogawa, T. Takagahara. Phys. Rev. B **43**, 8138 (1991).
- [3] T. Someya, H. Akiyama, H. Sakaki. Phys. Rev. Lett. **76**, 2965 (1996).
- [4] R. Zimmermann. Jpn. J. Appl. Phys. **34**, 228 (1995).
- [5] L.V. Keldysh. Phys. Stat. Sol. (a) **164**, 3 (1997).
- [6] Н.С. Рыгова. ДАН СССР **163**, 1118 (1965).
- [7] А.В. Чаплик, М.В. Энгин. ЖЭТФ **61**, 2496 (1971).
- [8] Л.В. Келдыш. Письма в ЖЭТФ **29**, 716 (1979).
- [9] S. Glutsch, F. Bechstedt, W. Wegscheider, G. Schedelbeck. Phys. Stat. Sol. (a) **164**, 405 (1997).
- [10] В.С. Бабиченко, Л.В. Келдыш, А.П. Силин. ФТТ **22**, 1238 (1980).
- [11] Е.А. Муляров, С.Г. Тиходеев. ЖЭТФ **111**, 274 (1997).
- [12] Е.А. Muljarov, Е.А. Zhukov, V.S. Dneprovskii, Y. Masumoto. Phys. Rev. B **62**, 7420 (2000).
- [13] С.Ф. Гаврилов, В.В. Гусев, В.С. Днепроvский, Е.А. Жуков, А.Н. Сырников, И.В. Яминский. Письма в ЖЭТФ **70**, 216 (1999).
- [14] Ж. Панков. Оптические процессы в полупроводниках. Мир, М. (1973).
- [15] В.С. Днепроvский, Е.А. Жуков, О.А. Шалыгина, В.Л. Ляковский, Е.А. Муляров, С.А. Гаврилов, И. Масумото. ЖЭТФ **121**, 1362 (2002).
- [16] S. Benner, H. Haug. Europhys. Lett. **16**, 579 (1991).
- [17] S. Benner, H. Haug. Phys. Rev. B **47**, 15 750 (1993).
- [18] Nonlinear Photonics / Ed. H.M. Gibbs, G. Khitrova, N. Peighambarian. Springer-Verlag, Berlin–Heidelberg (1990).
- [19] R. Zimmermann. Phys. Stat. Sol. (b) **146**, 371 (1988).
- [20] G.A. Boiko, V.S. Dneprovskii, M.V. Kraevskii, K. Marinova, S.M. Oak, E.K. Silina, V.S. Fokin. Phys. Stat. Sol. (b) **85**, 111 (1978).