

09,12

Резонансный перенос энергии в плотном массиве II–VI квантовых точек

© Т.В. Шубина, К.Г. Беляев, М.А. Семина, А.В. Родина, А.А. Головатенко, А.А. Торопов, С.В. Сорокин, И.В. Седова, В.Ю. Давыдов, А.Н. Смирнов, П.С. Копьев, С.В. Иванов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: shubina@beam.ioffe.ru

Методами спектроскопии фотолюминесценции с временным и пространственным разрешением продемонстрирован ферстеровский резонансный перенос энергии в неоднородных плотных массивах эпитаксиальных квантовых точек CdSe/ZnSe, отличительной чертой которого является диполь-дипольное взаимодействие между основными экситонными уровнями маленьких квантовых точек и возбужденными уровнями больших точек, приводящее к эффективному сбору энергии и спектральной селекции ограниченного числа излучателей. Результаты теоретического моделирования оптических переходов в сферических квантовых точках с гауссовым потенциальным профилем согласуются с наблюдаемыми особенностями в оптических спектрах, вызванными изменением доминирующего механизма переноса энергии.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 14-22-00107).

1. Введение

Широкозонные квантовые точки (QDs) на основе соединений групп II–VI, создаваемые методом молекулярно-пучковой эпитаксии (МВЕ) посредством осаждения дробного количества монослоев (fractional monolayer, ML) CdSe в широкозонную матрицу активно исследуются с конца прошлого века [1]. Планарные массивы CdSe (CdZnSe) QDs, формируемые в процессе самоорганизации при МВЕ-росте, использовались в качестве активной области лазерных структур, возбуждаемых оптически [2], электронным лучом [3] и при электрической накачке [4]. Показана также перспективность подобных систем для реализации излучателей неклассического света [5]. В то же время сопоставление оптических и структурных характеристик исследованных образцов вызывает ряд вопросов. К примеру, линия фотолюминесценции (PL) из массивов CdSe QDs имеет сравнительно небольшую ширину 40–60 meV при низких температурах, характерную для узкого распределения по размерам и составу QDs. Эффективность излучения II–VI лазерных структур также достаточно высока, что могло бы реализовываться в случае массивов с низкой дисперсией параметров точек [6]. Однако проведенные исследования методом просвечивающей микроскопии (ТЕМ) свидетельствуют обратное: массивы представляют собой неоднородные ансамбли QDs, различающихся как размерами, так и содержанием Cd [7,8]. Рассмотрение таких планарных массивов в модели разупорядоченных квантовых ям (QW) проблематично, поскольку при низкой температуре рекомбинирующие носители должны быть хорошо локализованы. Согласование этих противоречивых моментов потребовало в работе [9] включения в состав QW нано-островков различных типов — изолированных, перекрывающихся и метастабильных.

Недавно нами был предложен альтернативный подход для объяснения нетривиальных свойств эпитаксиальных II–VI QDs [10,11], заключающийся в возможности ферстеровского резонансного переноса энергии (Förster resonance energy transfer, FRET) [12] из ансамбля маленьких точек, именуемых „донорами“, в ансамбль излучающих точек — „акцепторов“. В полупроводниковых системах FRET экспериментально исследовался ранее в ансамблях коллоидных QDs [13,14], вертикально-связанных массивах эпитаксиальных точек [15] и QWs [16]. Теоретическое описание FRET в рамках существующих модельных представлений и необходимые ссылки могут быть найдены в работе [17]. Этот нерадиационный механизм базируется на диполь-дипольном взаимодействии между осцилляторами и не предполагает какого-либо транспорта носителей заряда. Необходимое условие для его реализации — пространственная близость доноров и акцепторов, поскольку эффективность FRET падает $\propto R^{-6}$ с расстоянием R . Высокая латеральная плотность QDs ($\sim 10^{11} \text{ cm}^{-2}$) способствует осуществлению FRET в массивах эпитаксиальных II–VI QDs. Отметим, что перенос энергии в структурах с II–VI QDs традиционно рассматривался как процесс туннелирования или прыжков (hopping) экситонов [18] или (при меньшей плотности) как передача энергии излучением [19].

В каноническом представлении FRET осуществляется между уровнями в ансамблях доноров и акцепторов при условии, что их спектры поглощения и излучения перекрываются [12]. Это условие выполняется в коллоидных [13] и эпитаксиальных [20] QDs. В настоящей статье мы фокусируемся на специфической разновидности FRET, возможной в неоднородных ансамблях QDs (см. рис. 1). Квантовые уровни в них выстраиваются таким образом, что существует возможность резонансного переноса энергии с основных уровней большого количества маленьких точек на возбужденные уровни

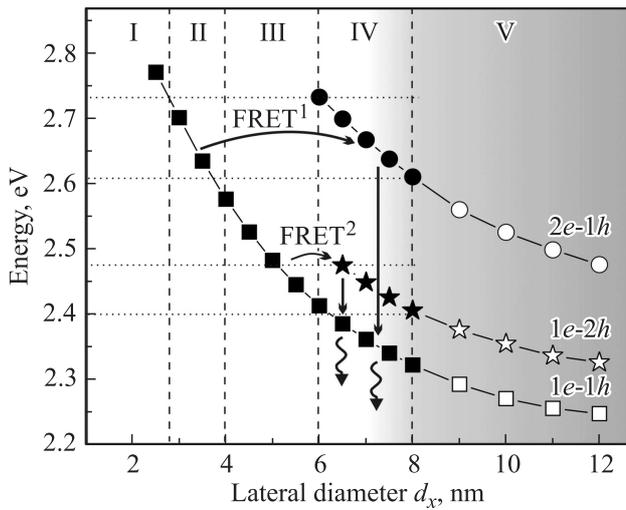


Рис. 1. Теоретические зависимости энергии основного экситонного уровня ($1e-1h$) и возбужденных уровней от латерального размера CdSe/ZnSe квантовых точек с 85 mol.% Cd в их центре. Области (I)–(IV) соответствуют различной вовлеченности квантовых точек в ферстеровский резонансный перенос энергии; область (V) содержит в основном дефектные неизлучающие нано-острова (см. текст).

крупных точек с последующей быстрой релаксацией возбуждения на их основной уровень [10]. При этом число излучающих центров на единицу площади сокращается, а эффективность сбора энергии возрастает. Методами спектроскопии селективной PL, возбуждения PL (PLE) была обнаружена модификация спектров излучения при различных энергиях возбуждения, обусловленная архитектурой квантовых уровней, допускающей или не допускающей в данной спектральной области реализацию специфического типа FRET. Измерения PL с временным разрешением в структурах с двойными вставками, одна из которых функционировала как ансамбль QDs-доноров, позволили подтвердить зависимость FRET от расстояния в исследуемых системах.

2. Эксперимент

Исследовались два типа структур: 1) одиночные вставки планарных массивов QDs CdSe в ZnSe; 2) двойные вставки, разделенные барьером толщиной w , изменяемой в диапазоне 6–13 nm, что позволило изучить перенос энергии в зависимости от расстояния между QDs-донорами и QDs-акцепторами. Номинальная толщина CdSe в акцепторной вставке была 2.7 ML, что соответствовало концентрации $\sim 80-85$ mol.% Cd, что соответствовало концентрации $\sim 80-85$ mol.% Cd в центре квантовых точек. В донорной вставке номинальная толщина варьировалась в диапазоне 1.4–1.8 ML (~ 50 mol.% Cd). Данные о статистике распределения латеральных размеров QDs были получены в результате исследований методом ТЕМ-структур с одиночными вставками [21], которые показали наличие крупных

нано-островов (6–8 nm и более), окруженных большим количеством маленьких точек. Вследствие сегрегации и диффузии Cd в процессе МВЕ-роста часть из них расположена выше крупных нано-островов (в пределах 5–7 nm). Предполагается, что это обстоятельство в стандартной геометрии оптических экспериментов должно облегчать возбуждение маленьких QDs с последующим переносом энергии в нижележащие нано-острова.

Структуры исследовались методом спектроскопии PLE в криостате замкнутого цикла в температурном диапазоне 20–100 K с использованием излучения лампы накаливания, пропущенного через монохроматор, и охлаждаемой азотом CCD-камеры. При этом непрерывно регистрировалась вся полоса возбуждаемой PL. Такие гипер-спектры PLE, помимо обычной информации о структуре пиков поглощения и вовлечении фононов в процесс излучения [10,22], позволяют проследить изменение спектра PL в зависимости от энергии возбуждения. Контрольные эксперименты по селективному возбуждению PL были выполнены при 79 K с использованием лазерных линий различной длины волны (325, 442, 458, 488, 476, 488 nm) для надбарьерного (325 nm) и подбарьерного (остальные линии)

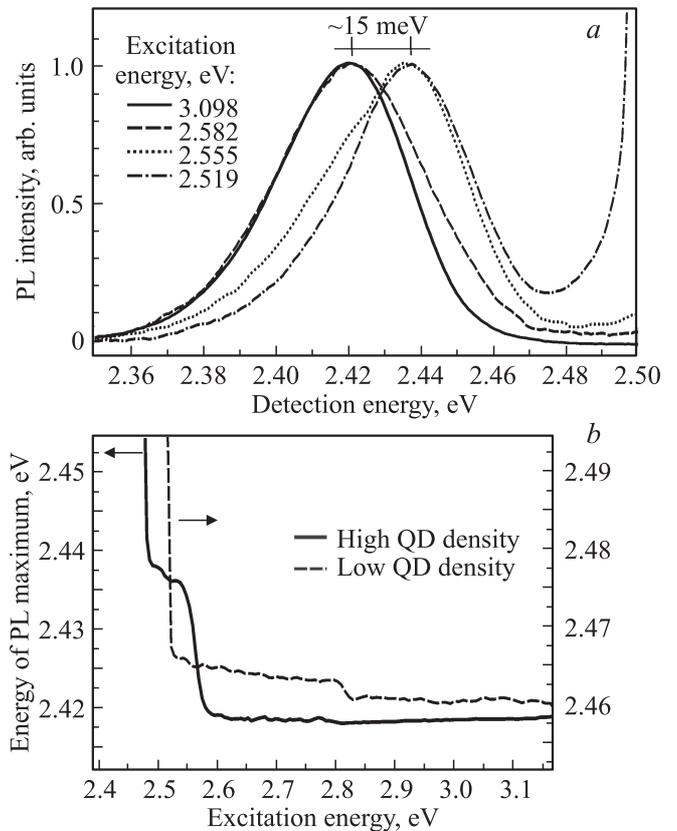


Рис. 2. (a) Спектры селективно-возбуждаемой PL для структуры с одиночной вставкой CdSe, имеющей номинальную толщину 2.7 монослоя. (b) Энергия максимума PL в структурах с высокой и низкой плотностью QDs. Зависимости извлечены из гипер-спектров PLE.

возбуждения. Для исключения влияния неоднородности распределения параметров QDs по структуре использовалась установка микро-PL (μ PL), оснащенная устройством для измерений при низкой температуре (Linkam THMS600 temperature controlled microscope stage) и объективами (Mitutoyo 50xUV, $NA = 0.40$ и Mitutoyo 100xNIR, $NA = 0.50$), обеспечивающими фокусировку возбуждения в пятно диаметром $\sim 1.5 \mu\text{m}$. Кинетика затухания PL исследовалась методом коррелированного счета фотонов с использованием лавинного однофотонного фотодиода PDM-100-C0E (Micro Photon Devices) и электронного TCSPC модуля SPC-130 (Becker&Hickl). Кривые затухания PL регистрировались из максимума полосы излучения при 5 К.

Отличительной чертой спектрального изменения селективно возбуждаемой PL, наблюдаемой как в гиперспектрах PLE, так и в спектрах μ PL, является смещение ее пика в коротковолновую сторону в районе 2.6 eV. Смещение достигает величины 15 meV в одиночных вставках (рис. 2) и 23 meV в структурах с двойными вставками (рис. 3). Подобный сдвиг линии отсутствует как в структурах с малой плотностью QDs, так и

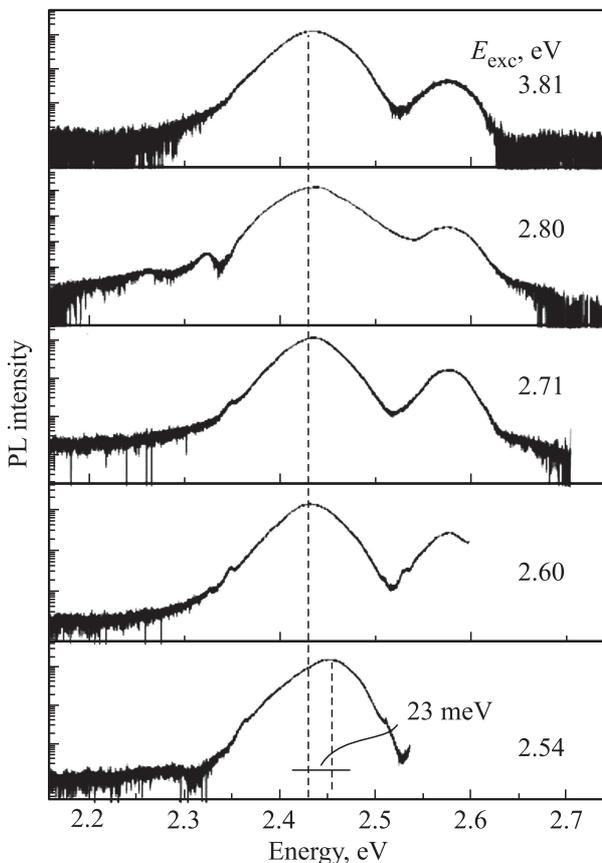


Рис. 3. Спектры μ PL-структуры с двумя вставками CdSe с номинальными толщинами 1.7 и 2.7 монослоя, измеренные при фокусировке на поверхность структуры лазерных линий с различной длиной волны. Соответствующие энергии возбуждения E_{exc} приведены на графике.

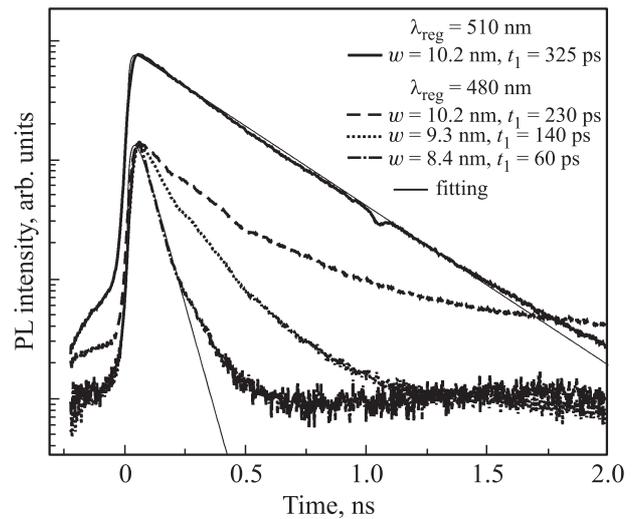


Рис. 4. Кривые затухания PL в структуре с двумя вставками, измеренные при различной ширине барьера w между ними. Длины волн регистрации 480 и 510 nm соответствовали пику излучения из вставок толщиной 1.7 и 2.7 монослоев соответственно.

в верхнеэнергетических донорных вставках с низкой концентрацией Cd. Как показано ниже, подобный сдвиг является индикатором существования специфического FRET, осуществляемого с участием возбужденных экситонных уровней.

Спектроскопия PL с временным разрешением структур с одиночными вставками показала наличие двух компонент в излучении — быстрой $t_1 \sim 300$ ps и медленной $t_2 \sim 1$ ns, соотношение между которыми зависит от энергии возбуждения и температуры. В структурах с двумя вставками времена t_1 из верхнеэнергетических вставок систематически укорачиваются при уменьшении зазора вплоть до 60 ps, что указывает на интенсификацию переноса энергии (рис. 4).

3. Моделирование и анализ результатов

Анализ результатов оптических исследований опирался на численный расчет уровней энергии электронов и дырок в сферических QDs с гауссовым потенциальным профилем — модели, хорошо подходящей для описания II–VI QDs [23]. Зона проводимости рассматривалась как простая с параболической изотропной дисперсией, валентная зона — в рамках сферического приближения для гамильтониана Латтинжера. Концентрация Cd полагалась плавно меняющейся по гауссиану от центра к краям QD. Эффективные массы электронов, тяжелых и легких дырок внутри QD считались постоянными и вычислялись согласно линейной интерполяции между ZnSe и ZnCdSe, что допустимо, поскольку данные параметры близки в этих материалах. Расчет проводился с учетом

степени анизотропии точек μ , нарастающей с увеличением их латерального диаметра d_x как $\mu = (d_x [nm] - 2)/10$. Размер QD в направлении роста при этом записывался как $d_z = d_x(1 - 2/3\mu)^{0.5}/(1 + 4/3\mu)^{0.5}$. При таком определении QDs размером 2 nm являются сферическими, тогда как QDs большего размера имеют форму сплюснутых в направлении роста сфероидов.

Состояния электронов и дырок (волновые функции и энергии) искались численным методом: вычислялась матрица соответствующего гамильтониана на базисе собственных функций гармонического осциллятора с жесткостью, равной жесткости потенциала квантовой точки в центре для электронов и дырок. Расчет считался сошедшимся, если небольшое изменение базиса не приводило к изменению результатов. Из найденных возможных возбужденных экситонных уровней выбирались такие, которые содержат ненулевую примесь сферической компоненты и, следовательно, допускают по правилам симметрии перенос энергии к ним от основных состояний доноров — маленьких точек.

Зависимости энергий основных и возбужденных экситонных уровней от d_x , рассчитанные для QDs с 85 mol.% Cd в центре, приведены на рис. 1. На этих зависимостях можно выделить несколько характерных областей латеральных размеров. Затемненная область (V) соответствует размерам больше критического d_{cr} по уровню допустимых напряжений. Эти точки изобилуют дефектами и являются, как правило, оптически неактивными. Минимальное значение d_{cr} определяет нижеэнергетическую границу излучения CdSe QDs при стандартной MBE технологии. Область (I) содержит QDs, для основного экситонного уровня, в которых нет соответствующего возбужденного уровня QDs-акцепторов и, следовательно, специфический механизм типа FRET¹ с быстрой релаксацией возбуждения на нижний экситонный уровень для них невозможен. Следует отметить, что граница между областью (I) и (II) спектрально приблизительно совпадает с краем подвижности (mobility edge), обсуждаемым ранее в работе [9]. Квантовые точки, размеры которых попадают в область (II), могут участвовать в переносе энергии по механизму FRET¹ на возбужденные уровни ($2e-1h$) в QDs в области (IV). Для данной концентрации Cd эти уровни появляются в nano-островках размером более 6 nm. Область (III) включает QDs, которые не участвуют в процессе переноса энергии с использованием обсуждаемого механизма вплоть до появления при более низких энергиях возбужденного уровня ($1e-2h$), когда становится возможным FRET². Тем не менее, перенос возбуждения с участием фононов [24] между основными состояниями точек разного размера в этой области возможен.

Таким образом, ниже 2.6 eV механизм переноса энергии должен изменяться. Причем как перенос энергии с помощью фононов, так и FRET² будут приводить к сдвигу полосы излучения в сторону высоких энергий. Первый — потому что в благоприятной для этого

механизма ситуации оказываются, прежде всего, QDs на верхнеэнергетическом краю потенциальных акцепторов. Второй — поскольку возможность излучения с участием FRET¹ исчезает ниже по энергии, чем начинает действовать FRET² (рис. 1). Аналогичные зависимости были рассчитаны для различных концентраций Cd в центре точек в диапазоне 50–100 мол.%. Их анализ позволяет говорить об общности отмеченных особенностей.

Экспериментально наблюдаемая энергия резкого сдвига максимума полосы излучения около 2.6 eV хорошо совпадает с теоретически найденной границей смены доминирующего механизма переноса энергии. Ниже этой границы спектры PLE и μ PL содержат всплески интенсивности, соответствующие переходам с участием LO-фононов. Отсутствие заметного сдвига в структурах с малой плотностью определяется резким падением эффективности FRET с увеличением расстояния между QDs. При низкой же концентрации Cd сдвиг не проявляется в спектрах, поскольку в этом случае возбужденные уровни появляются только в nano-островках размером более 8 nm, попадающих в область критических размеров (V). Перенос энергии на уровни таких nano-островков (как правило, дефектных) не имеет смысла.

Ширина линии PL ~ 50 meV, противоречащая спектрально-уширенной плотности состояний, рассчитанной в соответствии с данными TEM [11], в предлагаемой модели объясняется узостью размерной области (VI), где осуществляется наиболее эффективный FRET¹. Эта область, с одной стороны, ограничена критическим размером QD, необходимым для появления возбужденных уровней, с другой стороны — диаметром d_{cr} , соответствующим началу дефектообразования в nano-островках. Поскольку число излучающих точек в области (VI), собирающих энергию со всего ансамбля, сравнительно невелико, оказывается возможным наблюдение ограниченного числа узких линий вместо сплошной полосы излучения, ожидаемой при высокой латеральной плотности QDs [10].

4. Заключение

Полученные результаты и проведенный анализ проясняют ряд противоречивых оптических свойств эпитаксиальных II–VI QDs. Показано, что существенное влияние на кинетику PL в плотных массивах CdSe/ZnSe QDs оказывает ферстеровский резонансный перенос возбуждения. Установлено, что резкий сдвиг максимума полосы излучения связан с изменением доминирующего механизма переноса энергии в неоднородных ансамблях точек. Можно предположить, что направленное создание массивов QDs с бимодальным распределением размеров будет полезно для спектрально-селективного увеличения эффективности nano-лазеров и других нанопотонных приборов.

Список литературы

- [1] S.V. Ivanov, A.A. Toropov, T.V. Shubina, S.V. Sorokin, A.V. Lebedev, I.V. Sedova, P.S. Kop'ev. *J. Appl. Phys.* **83**, 3168 (1998).
- [2] S.V. Ivanov, A.A. Toropov, S.V. Sorokin, T.V. Shubina, I.V. Sedova, A.A. Sitnikova, P.S. Kop'ev, Z.I. Alferov, A. Waag, H.-J. Lugauer, G. Reuscher, M. Keim, G. Landwehr. *Appl. Phys. Lett.* **74**, 498 (1999).
- [3] S.V. Sorokin, S.V. Gronin, I.V. Sedova, M.V. Rakhlin, M.V. Baidakova, P.S. Kop'ev, A.G. Vainilovich, E.V. Lutsenko, G.P. Yablonskii, N.A. Gamov, E.V. Zhdanova, M.M. Zverev, S.S. Ruvimov, S.V. Ivanov. *Semiconductors* **49**, 331 (2015).
- [4] M. Klude, T. Passow, R. Kröger, D. Hommel. *Electron. Lett.* **37**, 1119 (2001).
- [5] O. Fedorych, C. Kruse, A. Ruban, D. Hommel, G. Bacher, T. Kümmell. *Appl. Phys. Lett.* **100**, 061114 (2012).
- [6] L.V. Asryan, R.A. Suris. *Semiconductors* **38**, 1 (2004).
- [7] N. Peranio, A. Rosenauer, D. Gerthsen, S.V. Sorokin, I.V. Sedova, S.V. Ivanov. *Phys. Rev. B* **61**, 16015 (2000).
- [8] D. Litvinov, A. Rosenauer, D. Gerthsen, N.N. Ledentsov. *Phys. Rev. B* **61**, 16819 (2000).
- [9] A. Klochikhin, A. Reznitsky, B. Dal Don, H. Priller, H. Kalt, C. Klingshirn, S. Permogorov, S. Ivanov. *Phys. Rev. B* **69**, 085308 (2004).
- [10] T.V. Shubina, A.V. Rodina, M.A. Semina, A.A. Golovatenko, A.A. Toropov, M.V. Rakhlin, I.V. Sedova, S.V. Sorokin, S.V. Gronin, A.A. Sitnikova, D.I. Kuritsyn, S.M. Sergeev, Z.F. Krasil'nik, S.V. Ivanov. *Phys. Status Solidi B*, (2016) / DOI 10.1002/pssb.201600095.
- [11] A.A. Golovatenko, M.A. Semina, A.V. Rodina, T.V. Shubina. *Acta Phys. Polon. A* **129**, 107 (2016).
- [12] T. Förster. *Ann. Physik* **437**, 55 (1948).
- [13] S.A. Crooker, J.A. Hollingsworth, S. Tretiak, V.I. Klimov. *Phys. Rev. Lett.* **89**, 186802 (2002).
- [14] F. Liu, A.V. Rodina, D.R. Yakovlev, A.A. Golovatenko, A. Greilich, E.D. Vakhtin, A. Susa, A.L. Rogach, Y.G. Kusraev, M. Bayer. *Phys. Rev. B* **92**, 125403 (2015).
- [15] T.S. Shamirzaev, D.S. Abramkin, D.V. Dmitriev, A.K. Gutakovskii. *Appl. Phys. Lett.* **97**, 263102 (2010).
- [16] J.J. Rindermann, G. Pozina, B. Monemar, L. Hultman, H. Amano, P.G. Lagoudakis. *Phys. Rev. Lett.* **107**, 236805 (2011).
- [17] A.N. Poddubny, A.V. Rodina. *ЖЭТФ* **149**, 614 (2016).
- [18] K.P. Korona, P. Wojnar, J.A. Gaj, G. Karczewski, J. Kossut, J. Kuhl. *Solid State Commun.* **133**, 369 (2005).
- [19] M. Scheibner, T. Schmidt, L. Worschech, A. Forchel, G. Bacher, T. Passow, D. Hommel. *Nature Phys.* **3**, 106 (2007).
- [20] T. Kazimierczuk, J. Suffczyński, A. Golnik, J.A. Gaj, P. Kossacki. *Phys. Rev. B* **79**, 153301 (2009).
- [21] T.V. Shubina, A.V. Rodina, M.A. Semina, A. A. Golovatenko, A.A. Toropov, M.V. Rakhlin, I.V. Sedova, S.V. Sorokin, A.A. Sitnikova, D.A. Kirilenko, V.Kh. Kaibyshev, P.S. Kop'ev, S.V. Ivanov. *Proc. 23 Int. Symp. „Nanostructures: Physics and Technology“ Saint-Petersburg* (2015). C. 86.
- [22] A. Reznitsky, M. Eremenko, I.V. Sedova, S.V. Sorokin, S.V. Ivanov. *Phys. Status Solidi B* **252**, 1717 (2015).
- [23] M.A. Semina, A.A. Golovatenko, A.V. Rodina. *Phys. Rev. B* **93**, 045409 (2016).
- [24] P. Hernandez-Martinez, A. Govorov, H. Demir. *J. Phys. Chem. C* **117**, 10203 (2013).