

09,12

Ферстеровский резонансный перенос энергии с участием светлых и темных экситонов в массивах эпитаксиальных квантовых точек CdSe/ZnSe

© Т.Н. Михайлов^{1,2}, Е.А. Европейцев¹, К.Г. Беляев¹, А.А. Торопов¹,
А.В. Родина¹, А.А. Головатенко¹, С.В. Иванов¹, Г. Позина³, Т.В. Шубина¹

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский академический университет РАН,
Санкт-Петербург, Россия

³ Линчёпингский университет,
Линчёпинг, Швеция

E-mail: tmikhaylov@mail.ru

Методом спектроскопии фотолюминесценции с временным разрешением продемонстрирован ферстеровский перенос энергии между двумя массивами эпитаксиальных квантовых точек CdSe/ZnSe различных размеров, который основан на диполь-дипольном взаимодействии между основными экситонными уровнями маленьких квантовых точек и возбужденными уровнями больших точек. Показано, что зависимость эффективности переноса от ширины барьера между вставками согласуется с ферстеровским механизмом. Температурная зависимость характерных времен затухания и интенсивности фотолюминесценции свидетельствует о вовлечении в процесс переноса энергии темных экситонов.

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

DOI: 10.21883/FTT.2018.08.46246.03Gr

1. Введение

Эпитаксиальные квантовые точки (КТ) Cd(Zn)Se/ZnSe находят широкое применение в гетероструктурах для лазеров видимого диапазона. Массивы таких КТ формируются методом молекулярно-пучковой эпитаксии (MBE) посредством осаждения дробного количества монослоев (fractional monolayer, ML) CdSe в широкозонную матрицу на основе ZnSe [1]. Недавно проведенные исследования [2–4] показали, что ряд спектральных и временных особенностей спектров излучения Cd(Zn)Se/ZnSe КТ могут быть объяснены в рамках модели ферстеровского резонансного переноса энергии (Förster resonance energy transfer — FRET [5]). Этот нерадиационный механизм основывается на диполь-дипольном взаимодействии. Предполагается, что FRET происходит между основным уровнем маленьких КТ, называемых донорами, и возбужденным уровнем больших КТ, называемых акцепторами, с последующей быстрой релаксацией энергии в нижние состояния. Схема FRET показана на рис. 1, *a*. FRET приводит к увеличению интенсивности люминесценции и сужению полосы излучения больших КТ, сопровождаемых подавлением излучения донорных точек. Отметим, что этот механизм хорошо изучен применительно к ансамблю коллоидных квантовых точек [6]. Эффективность FRET зависит от таких факторов как: расстройка от резонанса между уровнями донорных и акцепторных точек, величина дипольных моментов взаимодействующих состояний, расстояние w между КТ (падает пропорционально w^{-6}). Последний фактор приводит к

тому, что FRET действует в массивах КТ с достаточно высокой плотностью ($\geq 10^{10} \text{ см}^{-2}$) [4]. Теоретическое описание этого эффекта и необходимые ссылки могут быть найдены в работе [7].

Основное проявление FRET, доступное для исследования методами спектроскопии фотолюминесценции (ФЛ) с временным разрешением — увеличение скорости рекомбинации доноров в присутствии акцепторов [8]. В данной работе мы фокусируемся на изучении гетероструктур с двойными вставками массивов КТ различных размеров, где одна вставка с малыми точками рассматривается как ансамбль доноров, а другая, соответственно, как ансамбль акцепторов. При изменении толщины барьера между вставками изменяется среднее расстояние между донорами и акцепторами; таким образом, мы регулируем воздействие FRET на кинетику излучения в структуре.

Структура энергетических уровней в КТ содержит светлые AX (A — allowed) и дипольно-запрещенные темные FX (F — forbidden) экситонные состояния, которые являются, как правило, нижними по энергии в КТ (рис. 1 *a*). Предполагается, что активационная рекомбинация темных экситонов приводит к появлению медленно затухающей компоненты в спектрах излучения. Степень вовлеченности темных экситонов в процесс переноса энергии в эпитаксиальных КТ и то, каким образом происходит этот перенос, до конца не изучены. Путем исследования структур с двумя вставками методом спектроскопии ФЛ с временным разрешением будет показано, что FRET при низких температурах

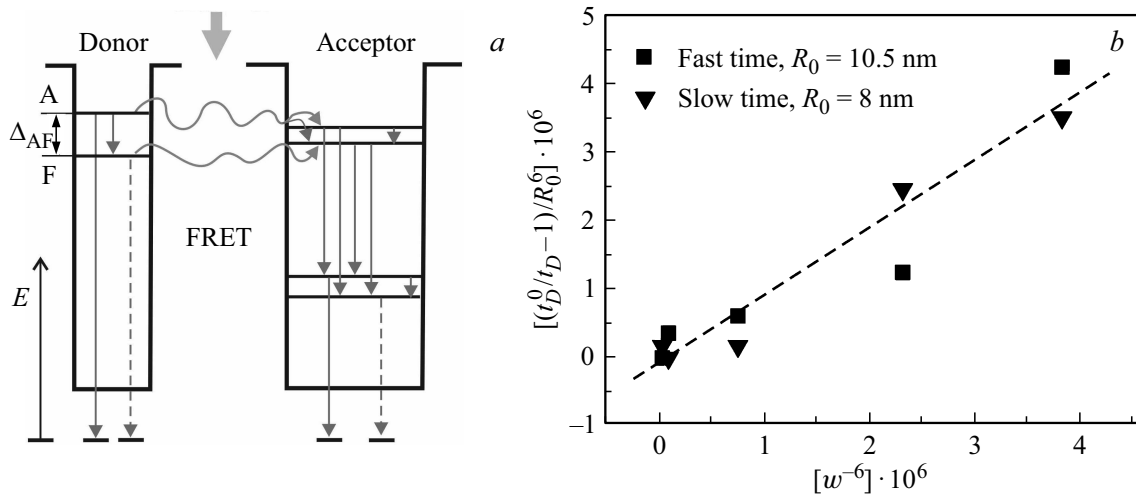


Рис. 1. (а) Схема ферстеровского резонансного переноса энергии в донорно-акцепторной системе. Релаксация и рекомбинация показана прямыми линиями. Пунктирные линии обозначают рекомбинацию из состояния темного экситона. Кривыми линиями показаны возможные варианты FRET; Δ_{AF} — расщепление между состояниями темного и светлого экситонов. (б) Нормированные зависимости скоростей затухания от расстояния между донорными и акцепторными вставками; R_0 и w приведены в нм.

контролирует как медленно, так и быстро затухающие компоненты ФЛ. При повышении температуры процесс переноса энергии усложняется; в частности, он может идти с участием фононов.

2. Эксперимент

Структуры Cd(Zn)Se/ZnSe были выращены методом МВЕ на подложке GaAs. В каждой из них имелось две вставки КТ: донорная, с номинальной толщиной слоя CdSe ~ 1.8 ML, что соответствовало концентрации ~ 50 mol.% Cd в центре квантовых точек, и акцепторная, с номинальной толщиной слоя ~ 2.7 ML (~ 80 – 85 mol.% Cd). Толщина барьера между вставками, w , менялась от 8 нм до 18 нм. Образцы, помимо измерения ФЛ при постоянной накачке, были исследованы методом спектроскопии ФЛ с временным разрешением. Исследование при 5 К проводилось с помощью стрик-камеры Hamamatsu, с временным разрешением ~ 15 ps. Измерения в диапазоне 10–300 К проводились методом коррелированного счета фотонов с использованием лавинного однофотонного фотодиода PDM-100-C0E (Micro Photon Devices) и электронного TCSPC модуля SPC-130 (Becker & Hickl). Для накачки использовалась вторая гармоника Ti-сапфирового фемтосекундного лазера. Лазерный луч, мощностью 2–4 мВт, перед окном криостата фокусировался в пятно диаметром 0.5–1 мм на образце.

3. Результаты и обсуждение

Измерения при низкой температуре (5 К) ФЛ из различных образцов показали характерное для FRET ускорение скорости рекомбинации в донорной вставке с

уменьшением ширины барьера. Моделирование кривых затухания было проведено, используя уравнение

$$I(t) = A_1(\exp(-t/t_1) - \exp(-t/t_r)) + A_2 \exp(-t/t_2). \quad (1)$$

Здесь индексы 1 и 2 относятся к быстро и медленно затухающим компонентам ФЛ, соответственно; A_1 , A_2 — амплитуды компонент, t_1 , t_2 — времена затухания, t_r — время нарастания после лазерного импульса. Времена затухания донорных КТ при наличии FRET описываются выражением

$$\frac{\tau_D^0}{\tau_D} = 1 + \left(\frac{R_0}{w}\right)^6, \quad (2)$$

где τ_D^0 — время жизни возбуждения в донорной КТ в отсутствие акцептора (принятая равной величинам для быстрой и медленной компонент в структуре с максимальной толщиной барьера), τ_D принималось равной, соответственно, t_1 или t_2 , R_0 — ферстеровский радиус — расстояние, при котором вероятность переноса равна 0.5. На рис. 1, б приведены зависимости для медленно и быстро затухающих компонент излучения от расстояния между вставками, построенные так, чтобы выявить линейную зависимость между (w^{-6}) и $(\tau_D^0/\tau_D - 1)/R_0^6$. Найдено, что экспериментальные точки ложатся на одну прямую при разных ферстеровских радиусах для быстро и медленно затухающих компонент излучения: 10.5 нм и 8 нм, соответственно. (Наблюдаемый разброс точек связан, вероятно, с отклонением от номинальных значений толщин барьеров при росте гетероструктур методом МПЭ без вращения подложки.) Меньшая величина R_0 для медленно затухающих компонент соответствует менее эффективному FRET, что требует более близкого расположения КТ для той же вероятности переноса энергии. К примеру, это могут быть переносы вида

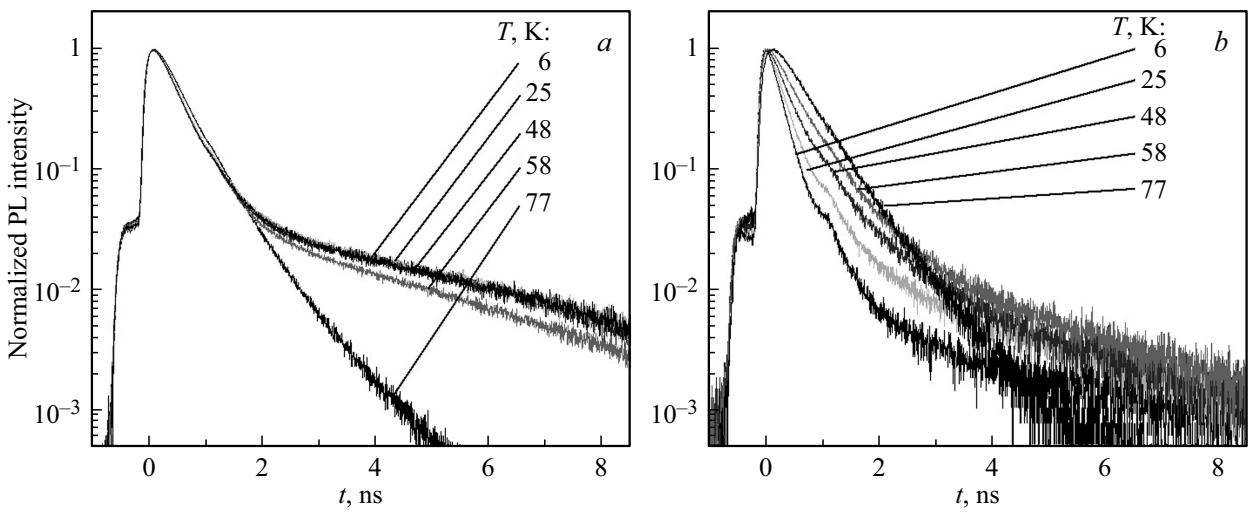


Рис. 2. Кривые затухания ФЛ в структуре с шириной барьера 8 nm, зарегистрированные из пиков: (a) нижнеэнергетической полосы (b) верхнеэнергетической полосы при различных температурах. Длины волн при низкой температуре равны 507 и 478 nm, соответственно.

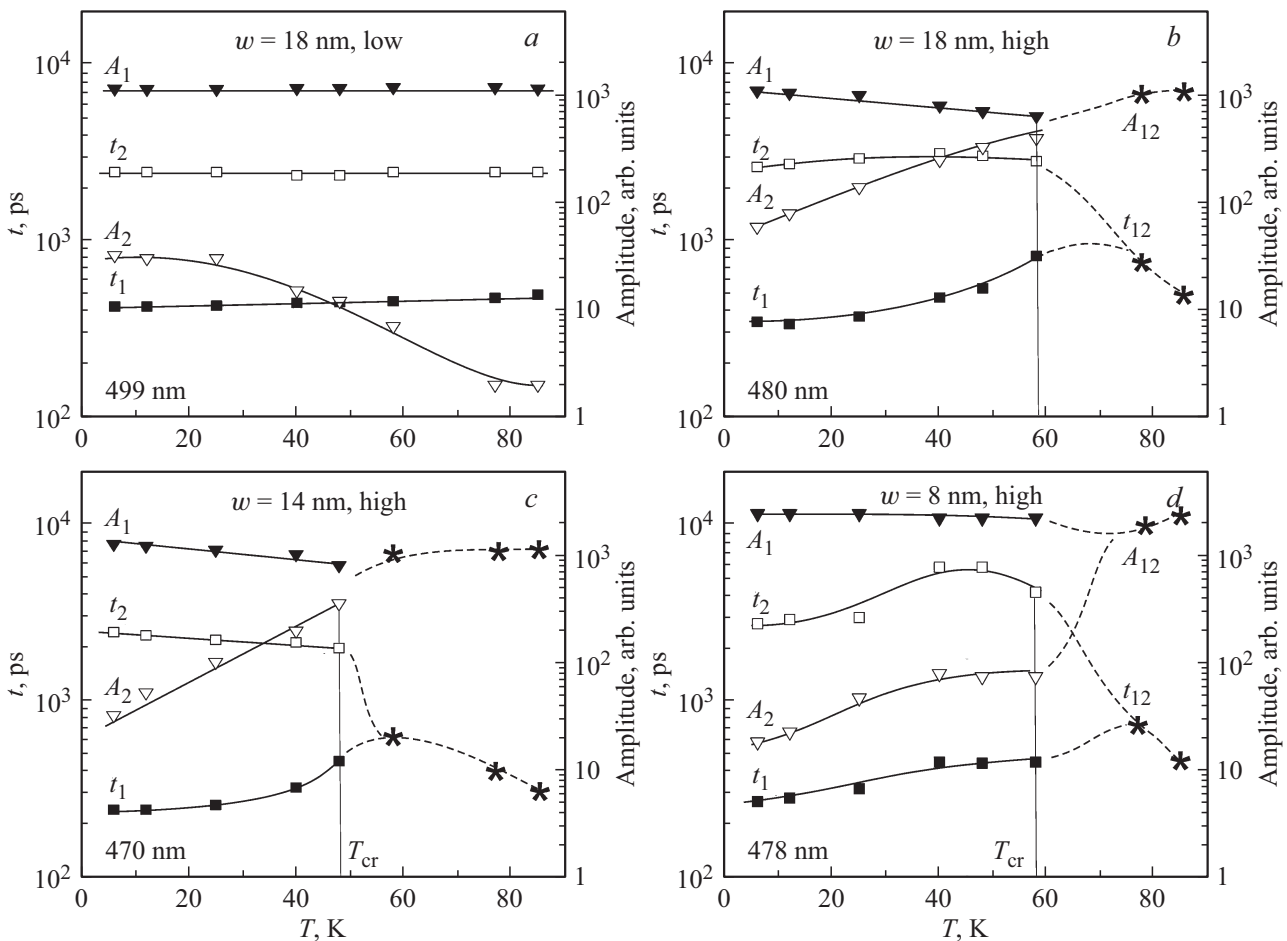


Рис. 3. Характерные времена затухания t_1 и t_2 и амплитуды A_1 и A_2 быстро и медленно затухающих компонент ФЛ, полученные в результате моделирования кривых затухания, измеренных при различных температурах из пиков (a) акцепторной (low) и (b) донорной (high) полосы в образце с толщиной барьера 18 nm, а также донорных полос из образцов с барьерами (c) 14 nm и (d) 8 nm. Длины волн излучения из пиков полос ФЛ при низкой температуре (6 K) указаны на графиках. Звездочки обозначают данные, соответствующие обобщенным состояниям с параметрами t_{12} и A_{12} . Экспериментальные точки соединены условными линиями, чтобы показать генезис состояний.

$F_X \rightarrow F_X$ либо $F_X \rightarrow A_X$, при которых задействовано донорное состояние с большим радиационным временем жизни [7].

Для определения вовлеченности темных экситонов в процесс переноса энергии были проведены измерения при разных температурах. Результаты приведены на рис. 2 и 3. Прежде всего отметим, что характер изменения кривых затухания из верхне- и ниже-энергетических полос различен. В акцепторной полосе наблюдается гашение медленной компоненты при сохранении характерного времени спада быстрой компоненты. В донорной полосе происходит усреднение быстрых и медленных времен затухания ФЛ при подъеме температуры (рис. 2). Иначе говоря, возникает обобществленное состояние, обладающее иным характером релаксации, определяемым временем затухания t_{12} и амплитудой A_{12} (рис. 3).

Особенностью полученных зависимостей является то, что время затухания ФЛ обобществленного состояния донорных полос (звездочки на рис. 3, $b-d$) достаточно близко к теоретическому пределу при пренебрежении конечными скоростями релаксации (вниз) и заброса (вверх) между этими уровнями. А именно, скорость затухания приближается к величине $\frac{1}{2} \left(\frac{1}{t_1} + \frac{1}{t_2} \right)$, где t_1 и t_2 измерены при 5 К. Этот факт служит аргументом в пользу того, что обобществленное состояние образуется вследствие выравнивания населенностей F_X и A_X уровней.

Для донорных полос характерно возникновение обобществленного состояния при критической температуре T_{cr} , величина которой (в энергетических единицах) лежит в пределах 4–5 meV. Мы полагаем, что эта величина отчасти определяется расщеплением темных и светлых состояний Δ_{AF} , которое в первом приближении тем больше, чем меньше размер точки, достигая ~ 4 meV в CdSe нанокристаллах [9]. Однако точного соответствия с прогнозируемыми величинами ($\Delta_{AF} \sim 2.5$ meV) и ожидаемым ходом зависимостей при температурах ниже T_{cr} не наблюдается. Поэтому мы не можем исключить активационный механизм отмечаемых изменений.

При дальнейшем повышении температуры до 80 К наблюдается спад времени релаксации обобществленного состояния в донорной полосе ФЛ, так что в зависимости формируется пик, который наиболее выражен в структурах с широкими барьерами (рис. 3, b, c). Мы приписываем такое поведение возникновению конкурирующего канала релаксации носителей из верхних состояний с участием фононов. Этот канал не столь эффективен в структурах с узким барьером из-за свойственной им высокой скорости FRET (рис. 3, d), что и определяет количественную разницу между структурами с барьерами различной толщины.

В акцепторных полосах такого выраженного порогового изменения интенсивности ФЛ нет; здесь чаще наблюдается плавный спад с полным гашением при более

высокой температуре. Причем, чем шире барьер, тем монотоннее ход зависимостей интенсивности и слабее меняются времена затухания медленной компоненты (характерный пример приведен на рис. 3, a для структуры с максимально широким барьером). В структуре с узким барьером интенсивная медленная компонента ФЛ сохраняется при более высоких температурах. Такое отсутствие быстрого гашения говорит об эффективном снабжении энергией F_X состояний.

При дальнейшем подъеме температуры до 300 К наблюдается изменение кривых затухания: моноэкспоненциальный характер, соответствующий установлению термического баланса между населенностью темных и светлых экситонных состояний, нарушается. Кривая затухания становится двух- и даже трехкомпонентной при 300 К. Появляются как более быстрая (50–100 ps), так и более медленная (несколько ns) компоненты, что свидетельствует об активации безызлучательных каналов рекомбинации и центров залипания, соответственно, для термически делокализованных носителей.

4. Заключение

Нами проведено исследование кинетики рекомбинации в структурах с двумя планарными массивами эпитаксиальных КТ, имеющих разный характерный размер точек и разделенных барьерами различной ширины. Наблюдаемая разница в характере гашения верхне- и ниже-энергетических полос ФЛ может быть объяснена эффективным ферстеровским резонансным переносом энергии от донорных к акцепторным КТ. Моноэкспоненциальный характер затухания ФЛ из выше-энергетической полосы, достигаемый при температурах ~ 70 К, соответствует, предположительно, состоянию термического равновесия между темными и светлыми экситонами. Подавление при этом затухания медленной компоненты в акцепторных точках связано с эффективным переносом энергии на состояния не только светлых, но и темных экситонов. При дальнейшем нагреве структуры включаются более сложные механизмы затухания с участием фононов, нерадиационных каналов и центров залипания. Точное определение вклада различных механизмов требует детального моделирования экспериментальных результатов. Полученные данные могут быть полезны для анализа параметров нанофотонных и оптоэлектронных 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] 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* **253**, 1485 (2016).

- [3] T.V. Shubina, M.A. Semina, K.G. Belyaev, A.V. Rodina, A.A. Toropov, V.S. Ivanov. *J. Electron. Mater.* **46**, 7, 3922–3926 (2016).
- [4] T.V. Shubina, G. Pozina, A.A. Toropov. *Phys. Status Solidi B* **254**, 4 2016.
- [5] T. Förster, *Ann. Phys. (Leipzig)* **437**, 55 (1948).
- [6] F. Liu, A.V. Rodina, D.R. Yakovlev, A.A. Golovatenko, A. Greilich, E.D. Vakhtin, A. Sussha, A.L. Rogach, Y.G. Kusraev, M. Bayer. *Phys. Rev. B* **92**, 125403 (2015).
- [7] A.N. Poddubny, A.V. Rodina. *ЖЭТФ* **149**, 614 (2016).
- [8] B. Valeur, M. Berberan-Santos, *Excitation Energy Transfer, Molecular Fluorescence: Principles and Applications*. 2nd ed. Wiley-VCH, Weinheim, (2012). Ch. 8.
- [9] O. Labeau, P. Tamarat, B. Lounis. *Phys. Rev. Lett.* **90**, 257404 (2003).

Редактор Д.В. Жуманов