

09,12

Температурная зависимость интенсивности фотолюминесценции самоорганизованных квантовых точек CdTe в матрице ZnTe при разных условиях возбуждения

© А.Н. Резницкий¹, А.А. Клочихин^{1,2}, С.А. Пермогоров¹

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

² Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова РАН,
Гатчина, Ленинградская обл., Россия

E-mail: Alexander.Reznitsky@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 24 июня 2011 г.)

Исследована температурная зависимость интегральной интенсивности фотолюминесценции наноразмерных квантовых ям ZnTe/CdTe/ZnTe при различных условиях возбуждения. Показано, что характер температурного затухания интенсивности люминесценции зависит от частоты возбуждающего света и при надбарьерном возбуждении сильно зависит от плотности оптического возбуждения. Обнаружено, что увеличение интенсивности возбуждения приводит к насыщению термического тушения люминесценции в области низких температур. Сделан вывод, что такое поведение отражает насыщение центров безызлучательной рекомбинации фотовозбужденными носителями.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 09-02-00837 и Программы Президиума РАН „Физика наноструктур и нанoeлектроника“.

1. Введение

Актуальность исследований температурной зависимости фотолюминесценции (PL) низкоразмерных полупроводниковых систем с так называемыми самоорганизованными квантовыми точками (QD) определяется тем, что оптические и электрооптические системы с активной областью, образованной QD, обладают существенно лучшими параметрами по сравнению с аналогичными приборами на основе однородных квантовых ям. Рабочими температурами приборов, как правило, являются комнатные или даже более высокие. Однако параметры созданных до сих пор устройств остаются достаточно далекими от теоретически возможных. Причиной этого является тушение люминесценции квантовых точек при повышении температуры. Поэтому понимание микроскопических механизмов влияния температуры на люминесценцию QD представляется важным.

В настоящей работе изучалась зависимость интегральной интенсивности люминесценции $I_{PL}(T)$ самоорганизованных квантовых точек в квантовых ямах, образованных слоями CdTe в ZnTe как от температуры, так и от мощности возбуждения. Исследование проводилось в интервале температур от 2 до 300 К при различных способах фотовозбуждения с изменением плотности мощности возбуждающего света P_{ex} в широком диапазоне.

Как правило, зависимость от температуры $I_{PL}(T)$ описывается активационными процессами, подразумевающими конкуренцию между радиационным и безызлучательными каналами релаксации возбуждения.

Тушение люминесценции обычно связано с термическим выбросом носителей из радиационных состояний

QD в состоянии, находящиеся в QD или в материале барьера, где они рекомбинируют безызлучательно [1,2]. В пределе достаточно высоких температур для описания температурной зависимости обычно достаточно предположить экспоненциальную связь типа $\exp(-U_{ac}/kT)$ между заселенностями излучающих и безызлучательных состояний, разделенных энергией активации U_{ac} . В то же время для описания зависимости $I_{PL}(T)$ в широком интервале температур зачастую приходится использовать более сложную модель, включающую две экспоненциальные функции с разными энергиями активации $U_{ac}^{1,2}$. Полученные в процессе подгонки экспериментальных результатов величины U_{ac}^1 и U_{ac}^2 сопоставляются обычно с определенными энергетическими характеристиками исследуемых систем, такими как скачки электронных зон на границе материалов барьера и квантовой ямы [3,4], на границе смачивающего слоя и квантовых точек [2,5] или с разрывом экситонной энергии связи [3,6]. Часто, однако, встречается ситуация, когда одна или обе величины активационных энергий U_{ac}^1 и U_{ac}^2 , полученные экспериментально, не коррелируют с оценками энергетических параметров исследуемой системы. В таком случае тушение люминесценции приходится приписывать наличию безызлучательного канала, обусловленного дефектом, расположенным либо в квантовой точке либо на границе барьера, ямы, или точки [3,6,7].

В случае исследованной в настоящей работе системы квантовых точек CdTe в матрице ZnTe наблюдаемые зависимости интенсивности $I_{PL}(T)$ от температуры также имеют сложный характер и могут быть описаны двумя экспоненциальными функциями с существенно разными энергиями активации. Нами показано, что

проявление этих двух энергий активации соответствует независимым процессам захвата и термического выброса электронов и дырок из квантовых точек. Важной чертой исследуемого процесса температурного гашения $I_{PL}(T)$ является обнаруженная зависимость активационных энергий U_{ac} от мощности возбуждающего светового потока P_{ex} . Этот результат не позволяет отождествить энергии активации, получаемые из экспериментов по термическому тушению полосы PL, с энергетическими параметрами исследуемой системы. Наконец, с ростом мощности накачки PL фотонами с энергией, превышающей ширину запрещенной зоны барьера ZnTe, при температурах $T < 50$ К мы обнаружили необычный эффект насыщения термического тушения интенсивности PL. Другими словами, падение интенсивности люминесценции в указанном температурном интервале существенно замедляется при увеличении мощности возбуждения.

Существенным фактором, отличающим квантовые ямы CdTe/ZnTe от гетероструктур CdSe/ZnSe, является относительно малая величина смещения валентных зон ZnTe и CdTe [8–12]. Различие ширин запрещенных зон этих соединений составляет примерно 0.8 eV. Это означает, что формирование квантовых ям сопровождается глубоким конфайнментом электронов, в то время как дырки захватываются только мелкими ямами. Кроме того, в отличие от селенидных соединений II–VI, которые в номинально нелегированном состоянии обладают *n*-типом проводимости, соединения на базе Te имеют *p*-тип проводимости [13]. Как показано в настоящей работе, оба эти обстоятельства позволяют объяснить наблюдаемые особенности зависимости интегральной интенсивности люминесценции от температуры и уровня накачки.

Цель настоящей работы состоит в том, чтобы описать характер температурного тушения люминесценции самоорганизованных квантовых точек при различных энергиях возбуждающего света, максимально учитывающих микроскопические характеристики гетероструктур CdTe/ZnTe. Ключевым моментом нашего подхода, позволяющим описать эффект насыщения, является предположение о том, что спектр безызлучательных состояний является сплошным в некотором интервале энергий. Последнее обстоятельство может иметь достаточно общий характер в гетероструктурах с самоорганизованными квантовыми точками, отражающий особенности роста таких систем.

2. Образцы и экспериментальные результаты

2.1. Характеристики квантовых ям и условия экспериментов

Исследованная гетероструктура CdTe/ZnTe, была выращена МВЕ-методом и включала семь квантовых ям (А–G) с содержанием CdTe w_{CdTe} от 1.8 до 12 монослоев (ML), разделенных широкими (60 nm) барьерами

ZnTe. Трансмиссионная электронная микроскопия показала, что только три наиболее узких квантовых ямы (А, В и С) с содержанием CdTe w_{CdTe} равным 1.8, 2.5 и 4.3 ML являются когерентно напряженными [14].

Для надбарьерного возбуждения спектров PL использовались линии 441.6 nm He-Cd лазера, или 488 nm Ar⁺ лазера. В экспериментах по резонансному возбуждению PL, а также при исследовании спектров возбуждения PL использовалось излучение ртутной или ксеноновой лампы, прошедшее через осветительный монохроматор. Спектры излучения регистрировались стандартной схемой счета фотонов с использованием двойного монохроматора ДФС-12 и охлаждаемого фотоэлектронного умножителя. Образцы помещались в оптический температурный криостат optCRYO-105, позволяющий изменять температуру в интервале от 2 до 300 К.

Максимальная плотность мощности возбуждения люминесценции в экспериментах, о которых идет речь, составляла 100 W/cm², что соответствует потоку фотонов $2 \cdot 10^{20}$ см⁻²s⁻¹. Оценку сверху заселенности квантовых точек можно получить, считая, что все возбуждаемые фотонами пары захватываются в квантовые точки, а их время жизни ограничено процессом излучательной рекомбинации. Полагая, что типичное значение излучательного времени жизни экситонов в QD имеет порядок 0.3 ns [2,15–19,20], а плотность самоорганизованных квантовых точек имеет порядок [20–22] $10^{11}–10^{12}$ см⁻², максимальный уровень возбуждения, использовавшийся в наших экспериментах, соответствует стационарной концентрации $e-h$ пар $6 \cdot 10^{10}$ см⁻², т.е. оказывается порядка или заметно меньше одной $e-h$ пары в одной квантовой точке. Для уменьшения уровня накачки использовались нейтральные фильтры, при этом сигнал люминесценции регистрировался с хорошим отношением сигнал/шум при ослаблении интенсивности накачки более чем на три порядка.

2.2. Спектры фотолюминесценции и возбуждения люминесценции. На рис. 1, а показан спектр люминесценции образца. Кроме люминесценции из квантовых ям (QW) А, В и С можно видеть полосы рекомбинации ям D и E, интенсивность которых слабее примерно в 50 раз. Не было зарегистрировано излучения из более глубоких квантовых ям F и G. Оба этих обстоятельства могут быть связаны с увеличением скорости безызлучательной рекомбинации из-за формирования дефектов в процессе структурной релаксации в этих ямах [14].

Спектры микро-фотолюминесценции были зарегистрированы для ям А, В и С. Эти спектры, показанные на рис. 1, б, свидетельствуют о сильной неоднородности распределения CdTe по плоскости квантовых ям, приводящей к формированию квантовых точек. Узкие линии, ширина которых (< 0.2 meV) лимитируется разрешением прибора, указывают на существование электронно-дырочных пар, локализованных в индивидуальных квантовых точках.

Таблица 1. Характеристики исследуемых квантовых ям: w_{CdTe} — номинальная толщина слоя CdTe, E_{PL} и E_{abs} — положения максимумов полосы люминесценции и спектра поглощения, E_{ME} — энергия порога подвижности, c_{QD} и c_{WL} — оценочные концентрации CdTe внутри квантовых точек и между ними ([23])

| QW | w_{CdTe} , ML | E_{PL} , eV | E_{abs} , eV | E_{ME} , eV | c_{QD} | c_{WL} |
|----|------------------------|----------------------|-----------------------|----------------------|-----------------|-----------------|
| A | 1.8 | 2.250 | 2.262 | 2.310 | 0.23 | 0.15 |
| B | 2.5 | 2.165 | 2.188 | 2.310 | 0.34 | 0.15 |
| C | 4.3 | 1.973 | 2.006 | 2.152 | 0.62 | 0.40 |
| D | 6.5 | 1.864 | 1.905 | — | 0.76 | — |
| E | 8.6 | 1.749 | 1.793 | — | 0.88 | — |

Для того чтобы получить усредненные характеристики ансамбля квантовых точек в каждой из квантовых ям, исследовались спектры возбуждения люминесценции (PLE). Спектры PLE квантовых ям A, B и C, полученные при различных позициях детектора в пределах соответствующей полосы люминесценции, показаны на рис. 2, a–c. Каждый набор спектров PLE нормирован на одинаковую величину при энергии возбуждения слегка ниже экситонного перехода в барьере ZnTe.

В результате такой нормировки выявляется энергия E_{ME} , выше которой ($E > E_{\text{ME}}$) различные спектры PLE

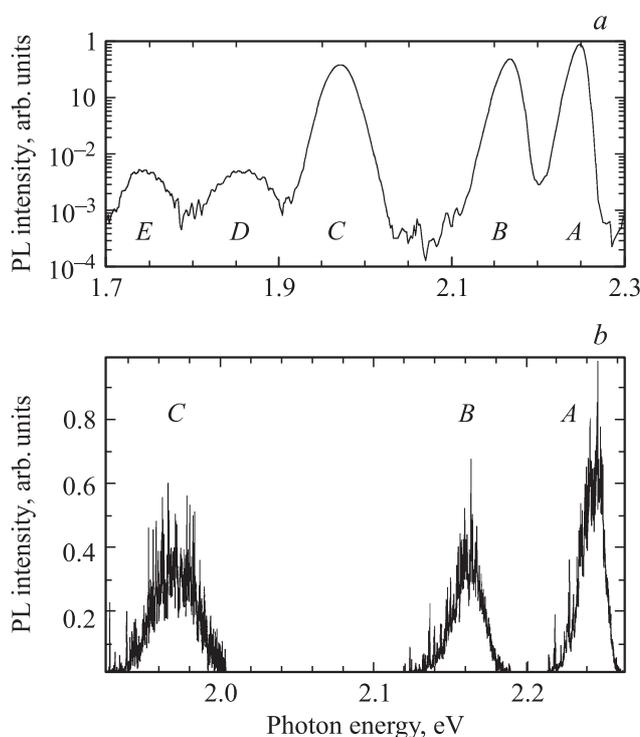


Рис. 1. a — спектр фотолюминесценции исследованного образца при $T = 2$ K и возбуждении выше ZnTe барьера; b — спектры микро-PL квантовых ям A, B, и C с использованием 0.5- μ диафрагмы при $T = 7$ K и надбарьерном возбуждении.

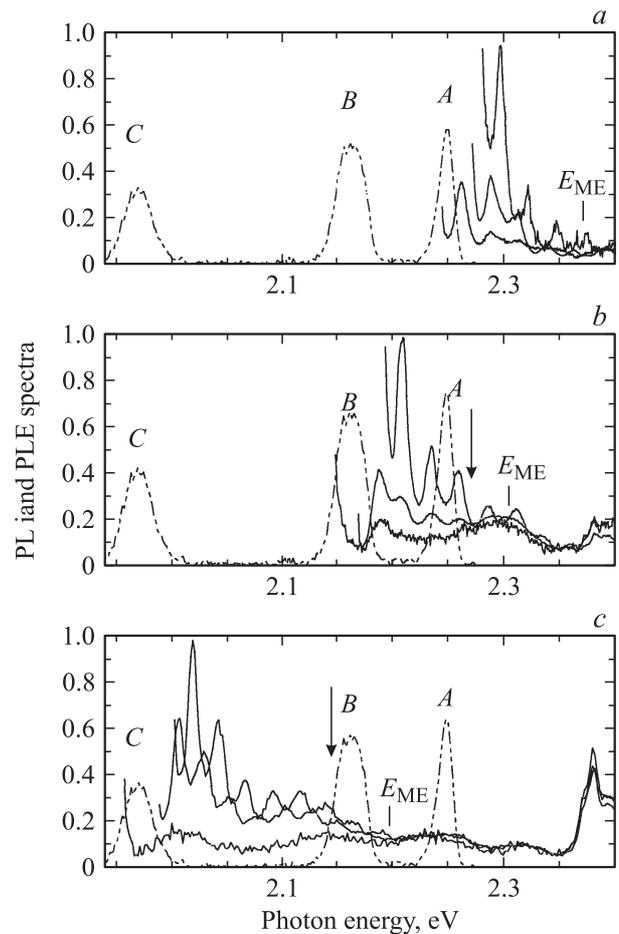


Рис. 2. Спектры PL при надбарьерном возбуждении (пунктир) и нормированные PLE спектры квантовых ям A, B и C (панели a, b, и c соответственно), полученные при положении детектора в максимуме соответствующей полосы PL и в точках, где интенсивность PL вдвое меньше (сплошные кривые). Стрелками отмечены энергии фотонов, использовавшиеся для резонансного возбуждения экситонных состояний в квантовых точках.

для каждой квантовой ямы совпадают и сильно расходятся при $E < E_{\text{ME}}$. В работах [24–26] было показано, что точка расхождения PLE спектров E_{ME} может быть идентифицирована с порогом подвижности (ME — mobility edge), который разделяет состояния экситона, принадлежащие всей квантовой яме и состояния, локализованные в отдельных квантовых точках.

Спектры PLE при их регистрации в области наиболее глубоких состояний полосы люминесценции не зависят от положения детектора. Этот результат показывает, что эти спектры можно рассматривать как спектры поглощения ансамбля квантовых ям.

В табл. 1 представлены основные характеристики спектров PL и PLE изучаемых квантовых ям.

2.3. Температурная зависимость интенсивности люминесценции при надбарьерном и резонансном возбуждении различ-

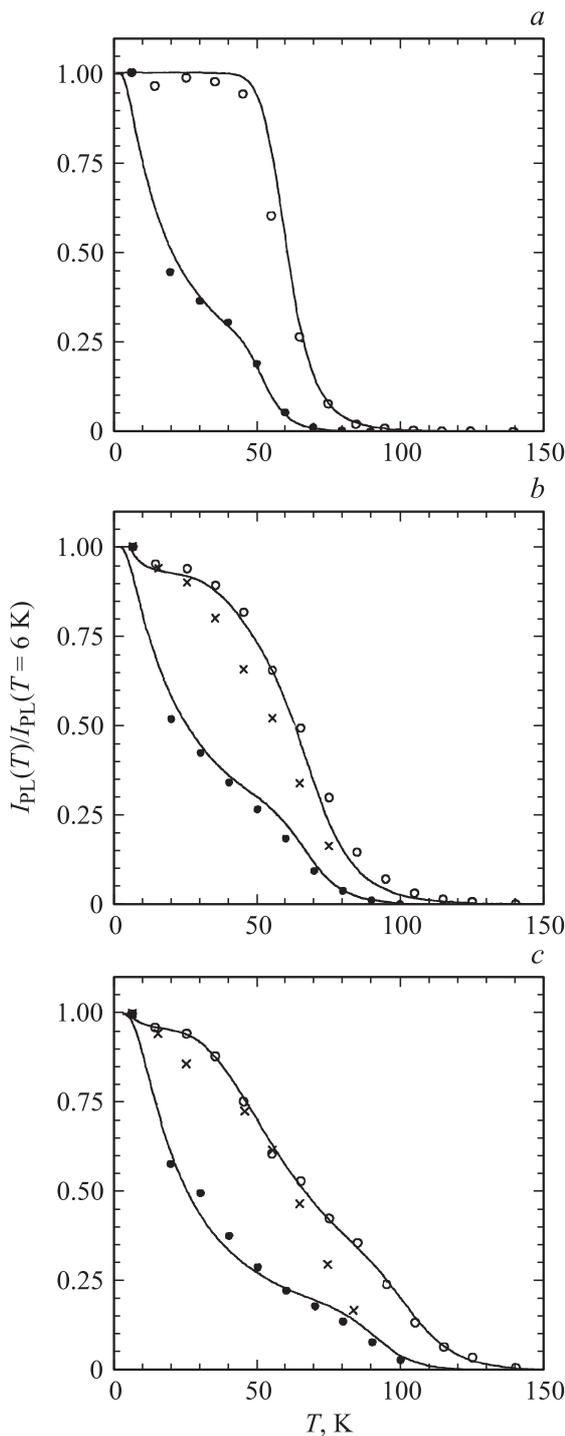


Рис. 3. Температурная зависимость относительной интегральной интенсивности люминесценции квантовых ям *A*, *B* и *C* при возбуждении линией 441.6 nm He-Cd лазера и плотности мощности возбуждения 1 и 100 W/cm² (темные и светлые кружки соответственно). Крестиками на панелях *b* и *c* показана температурная зависимость интегральной интенсивности PL при возбуждении через осветительный монохроматор фотонами с энергиями, отмеченными стрелками на рис. 2. Плотность мощности возбуждения в этом случае составляла 10⁻⁵ W/cm². Символы — экспериментальные данные, сплошные линии — результат расчета (см. текст).

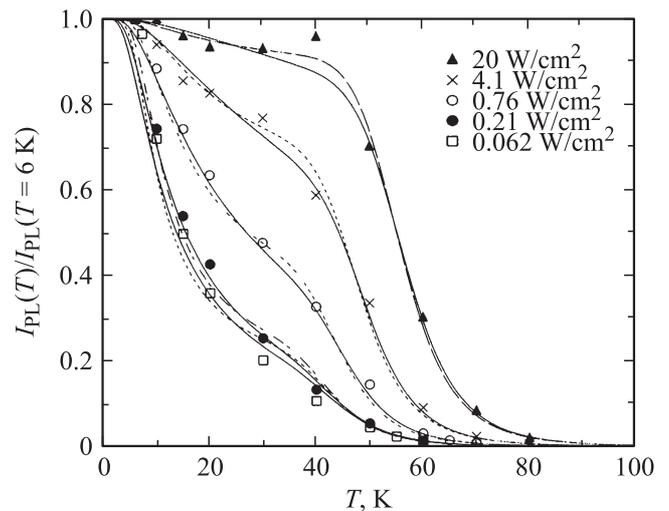


Рис. 4. Температурные зависимости относительной интегральной интенсивности полосы PL квантовой ямы *A* при различных интенсивностях возбуждения линией 488 nm аргонового лазера (символы); линии — подгонка экспериментальных данных активационной зависимостью с предэкспоненциальной, не зависящей от T (сплошные линии), и — линейно зависящей от T (пунктир).

ной мощности. На рис. 3 показаны температурные зависимости относительной интегральной интенсивности спектров люминесценции $I_{PL}(T)/T_p$ ($T = 6$ K) трех квантовых ям *A*, *B* и *C* при двух интенсивностях надбарьерного возбуждения. Обращает на себя внимание сложный характер этих зависимостей, особенно при низком уровне возбуждения. Изменение кривых при переходе от низкого к высокому уровню возбуждения носит характер насыщения зависимости от температуры в низкотемпературной области и является качественно сходным во всех трех случаях. В полной мере насыщение достигается для спектра наиболее мелкой квантовой ямы *A*. Этот эффект заметно ослабляется с увеличением глубины квантовой ямы, т. е. при переходе от *A* к *C*. Это обстоятельство указывает на связь между глубиной потенциальной ямы квантовой точки и количеством локализованных в ней состояний, участвующих в процессах излучательной и безызлучательной рекомбинации.

На этом же рисунке приведены зависимости от температуры интенсивности PL при резонансном возбуждении состояний ниже порогов протекания соответствующих квантовых ям. При таком возбуждении поглощение фотона ведет к рождению $e-h$ пары в конкретной квантовой точке. Интересно отметить, что в этом случае ход температурной зависимости $I_{PL}(T)$ практически повторяет зависимость, соответствующую самому сильному уровню надбарьерного возбуждения, хотя интенсивность резонансного возбуждения с использованием осветительного монохроматора более чем на 7 порядков уступает соответствующему уровню надбарьерного возбуждения.

С целью более детального изучения зависимости $I_{PL}(T)$ от частоты и плотности мощности возбуждающего света мы исследовали более подробно температурные зависимости интегральной интенсивности полосы PL квантовой ямы А. Для возбуждения в этом случае была использована лазерная линия 488 nm. Это возбуждение также является надбарьерным, но создаваемые носители имеют более низкую кинетическую энергию. На рис. 4 приведены соответствующие зависимости $I_{PL}(T)$ при различных интенсивностях возбуждения. Основные черты полученных результатов качественно повторяют результаты, полученные при возбуждении $e-h$ -пары с существенно большими кинетическими энергиями, а именно: характер температурного затухания интенсивности PL сильно зависит от плотности оптического возбуждения, и кривые затухания имеют сложный характер и не могут быть описаны простой активационной формулой.

Далее рассмотрим более подробно возможности и результаты описания наблюдаемой температурной зависимости интегральной интенсивности от мощности, способа возбуждения и температуры.

2.4. Сверхлинейная зависимость интегральной интенсивности от интенсивности накачки. В этом разделе приведены результаты исследования зависимости интегральной интенсивности люминесценции при надбарьерном возбуждении от мощности возбуждения при различных температурах. Показано, что интенсивность PL сверхлинейно зависит от интенсивности возбуждения, причем характер такой зависимости меняется в зависимости от области температур и уровня возбуждения. Эксперименты были проведены на всех трех квантовых ямах и во всех случаях наблюдалось сходное поведение.

Чтобы исследовать реальное поведение интенсивности PL при различных уровнях накачки более подробно была изучена зависимость $I_{PL}(P_{ex})$ при разных температурах в интервале от 2 до 100 К. Плотность мощности возбуждения в этих экспериментах менялась более чем на два порядка (от 15 до 0.04 W/cm²), так что в этом интервале среднее число электронно-дырочных пар в расчете на одну квантовую точку было много меньше единицы даже при самом высоком уровне возбуждения. На рис. 5 приведены нормированные на максимальный сигнал зависимости PL трех квантовых ям от мощности возбуждения при температуре откачанного He $T = 2$ К, а также при температурах, при которых наблюдается заметное гашение интенсивности PL ($T = 50$ К — для самой мелкой ямы А, и $T = 77$ К — для ям В и С). Чтобы отчетливо выявить возможные нелинейности в полученных зависимостях $I_{PL}(P_{ex})$, соответствующие результаты приведены в двойном логарифмическом масштабе. Прямые линии на рис. 5 демонстрируют линейную интерполяцию с наклонами, соответствующими указанным на рисунке степенным показателям k в выражении $I_{PL}(P_{ex}) = (P_{ex})^k$. При $T = 2$ К во всем интервале уровней возбуждения мы наблюдаем поведение, близкое к линейному с показателем $k = 1.2 \pm 0.02$,

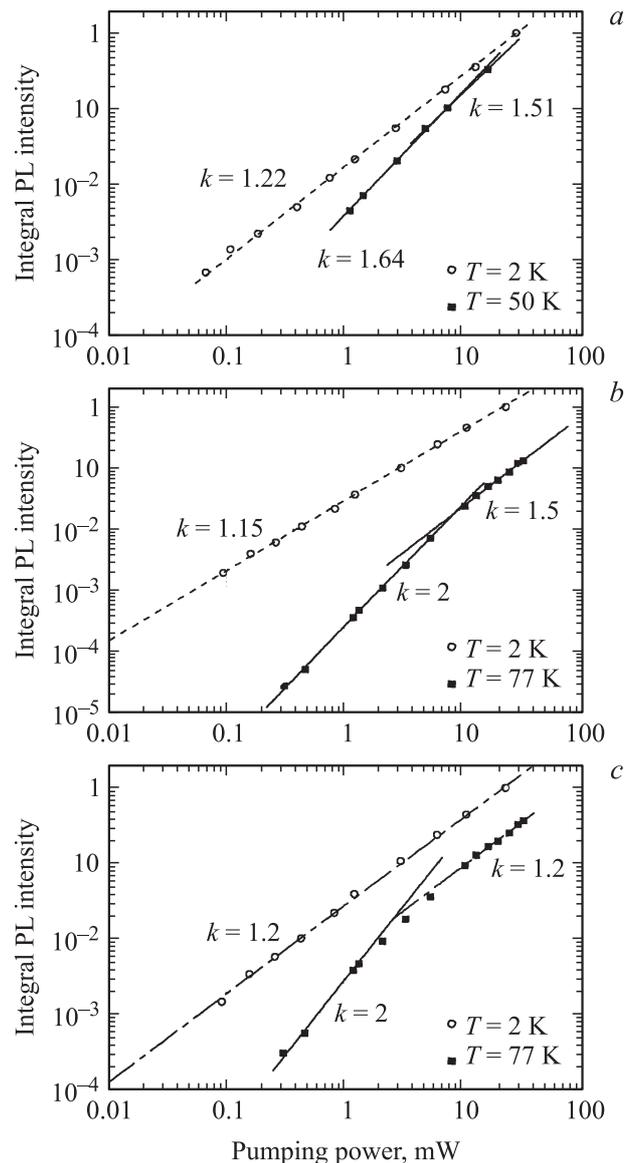


Рис. 5. Зависимость интегральной интенсивности PL от мощности возбуждения для QW А, В и С (двойной логарифмический масштаб). Температура измерений указана на вставках. Прямые линии — аппроксимация по степенному закону.

для всех трех квантовых ям. С ростом температуры отклонение от линейного закона растет, что наиболее ярко проявляется при уменьшении уровня накачки: при достаточно слабом возбуждении показатель степени в образцах В и С достигает значения 2 при $T = 77$ К. Этот результат означает, что в этих условиях люминесценция возникает при независимом захвате электронов и дырок в квантовую точку. Из результатов, приведенных на рис. 5, видно также, что характер зависимости $I_{PL}(P_{ex})$ при температурах выше гелиевых зависит от уровня возбуждения и по мере роста плотности мощности возбуждения сверхлинейность уменьшается.

Похожие тенденции наблюдались на всех трех квантовых ямах с единственным различием, что чем меньше

высота барьера, тем при более низких температурах и уровнях возбуждения возникает отклонение от линейной зависимости $I_{PL}(P_{ex})$. Аналогичный результат был получен в работе [27] при исследовании системы с самоорганизованными квантовыми точками InAs/GaAs, что указывает на общность обнаруженного поведения.

3. Модельное описание процесса люминесценции

3.1. Общие соотношения. Рассмотрим два возможных механизма формирования люминесценции и ее температурной зависимости, предполагая для простоты что электроны и дырки или экситоны появляются в квантовой яме только в результате фотовозбуждения.

В случае слабого межзонного возбуждения вероятность появления в одной квантовой точке одновременно электрона и дырки мала, и люминесценция возникает в результате рекомбинации электрона и дырки, которые появляются в квантовой яме независимо друг от друга в результате поглощения двух квантов возбуждающего света. При сильном возбуждении наряду с независимыми процессами захвата в QD электронов и дырок появляется возможность их одновременного появления и образования экситона. Эти два механизма будут иметь, соответственно, квадратичную и линейную зависимость от интенсивности возбуждения. Однако, как будет показано ниже, они характеризуются сходной температурной зависимостью интенсивности люминесценции.

Интенсивность люминесценции $I(T)$ можно описать выражением

$$I(T) = \left\langle \tau_i \sum_f W_{i,f}^\gamma \right\rangle_i, \quad (1)$$

где $W_{i,f}^\gamma$ — вероятность радиационного перехода в единицу времени из состояния i в состояние f , угловые скобки $\langle \dots \rangle_i$ означают процедуру усреднения по всем начальным состояниям и \sum_f представляет собой сумму по всем конечным состояниям, τ_i — полное время жизни начального состояния i , которое определяется процессами излучения и безызлучательными переходами

$$\tau_i = \frac{\tau_i^r \tau_i^{nr}}{\tau_i^r + \tau_i^{nr}}. \quad (2)$$

Вероятность излучения в единицу времени может быть представлена в виде

$$W_{i,f}^\gamma = \frac{2\pi}{\hbar} |H_{em}^{i,f}|^2 \left(\frac{|\langle \psi_{E_i} | \psi_{E_f} \rangle|^2}{|\psi_{ex}(0)|^2} \right) \left(\frac{n^e(E_i, T) n^h(E_f, T)}{n_{ex}(E_i - E_f, T)} \right) \times \delta(\hbar\omega - E_i + E_f), \quad (3)$$

где верхняя строчка относится к излучению независимо рожденных электрона и дырки, а нижняя — к излучению

экситона; матричный элемент электромагнитного взаимодействия вычисляется в центре зоны Бриллюэна

$$|H_{em}^{i,f}|^2 = |H_{em}^{c,v}|^2,$$

где $\hbar\omega$ — энергия испускаемого кванта, $\langle \psi_{E_i} | \psi_{E_f} \rangle$ — интеграл перекрытия волновых функций электронов и дырки, $\psi_{ex}(0)$ — волновая функция относительного движения экситона при совпадающих значениях координат электрона и дырки, $n^e(E_i, T)$ и $n^h(E_f, T)$ являются функциями Ферми, описывающими зависящие от температуры заселенности начального и конечного излучающих состояний с энергиями E_i и E_f , а $n_{ex}(E_i - E_f, T)$ — бозевская функция заселенности состояния экситона.

3.2. Зависимость интегральной интенсивности люминесценции от температуры и интенсивности возбуждения

3.2.1. Независимое заселение состояний электронов и дырок. Начнем со случая нелегированных квантовых ям, в которых фоновая концентрация носителей отсутствует. Для объяснения наблюдаемой температурной зависимости интегральной интенсивности люминесценции предположим, что распределение электронов и дырок при постоянном возбуждении можно характеризовать квазиравновесным распределением по энергии между излучающими и безызлучательными состояниями.

Спектроскопические данные не позволяют сделать определенные выводы о характере спектра безызлучательных состояний. В то же время, такие свойства люминесценции как зависимость ее интенсивности от температуры, интенсивности возбуждения и энергии возбуждающего фотона в значительной мере определяются безызлучательными состояниями. Как будет показано ниже, существенное влияние на перечисленные свойства оказывает вид спектра безызлучательных состояний. Будем в общем случае считать, что спектр безызлучательных состояний является сплошным. Тогда для функций заполнения излучающих состояний имеем

$$n^e(E_i, T) = G\tau_e \times \left\{ 1 + \tau_e \int W_{(E_i \rightarrow E_i+U)} \exp(-U/kT) \rho_e(U) dU \right\}^{-1}, \quad (4)$$

и, соответственно,

$$n^h(E_f, T) = G\tau_h \times \left\{ 1 + \tau_h \int W_{(E_f \rightarrow E_f+U)} \exp(-U/kT) \rho_h(U) dU \right\}^{-1}. \quad (5)$$

Здесь τ_e и τ_h — времена жизни электронов и дырок в радиационных состояниях QD, $W_{(E_i \rightarrow E_i+U)}$ и $W_{(E_f \rightarrow E_f+U)}$ — вероятности переходов электронов и дырок из радиационных состояний в состояния безызлучательные, которые происходят с затратой энергии U , $\rho_e(U)$ и $\rho_h(U)$ — плотности безызлучательных состояний для электронов и дырок и G — скорость генерации носителей в квантовой яме.

В зависимости от вида плотности безызлучательных состояний уравнения (4) и (5) приводят к различным результатам. Так, если безызлучательные состояния характеризуются узким распределением и их плотности можно описать дельта-функциями вида $\rho_e(U) \sim \delta(U - E_1)$ и $\rho_h(U) \sim \delta(U - E_2)$, то интегрирование по dU приводит к формулам вида

$$n^e(E_i, T) = G\tau_e / \{1 + \tau_e W_{(E_i \rightarrow E_i + E_1)} \exp(-E_1/kT)\}, \quad (6)$$

и

$$n^h(E_f, T) = G\tau_h / \{1 + \tau_h W_{(E_f \rightarrow E_f + E_2)} \exp(-E_2/kT)\}. \quad (7)$$

Подставляя выражения (6) и (7) в верхнюю строчку выражения (3) получим температурную зависимость интегральной интенсивности люминесценции в виде

$$I_{PL}(T) = G^2 \tau_e \tau_h \{ [1 + \alpha \exp(-E_1/kT)] \times [1 + \beta \exp(-E_2/kT)] \}^{-1}, \quad (8)$$

где $\alpha = \tau_e W_{(E_i \rightarrow E_i + E_1)}$, $\beta = \tau_h W_{(E_f \rightarrow E_f + E_2)}$.

В общем случае квантовых точек, легированных тем или другим типом носителей, следует по крайней мере при слабых уровнях накачки учесть также и фоновую заселенность $n_0^e(E_i, T)$ или $n_0^h(E_f, T)$.

Тогда для полных заселенностей $n_F^e(E_i, T)$ или $n_F^h(E_f, T)$ получим

$$n_F^e(E_i, T) = n_0^e(E_i, T) + n^e(E_i, T) \quad (9)$$

или

$$n_F^h(E_f, T) = n_0^h(E_f, T) + n^h(E_f, T). \quad (10)$$

В случае теллурида кадмия следует ожидать, что квантовые ямы будут содержать фоновую концентрацию дырок. Если существует такая фоновая заселенность, то функция (7) должна быть заменена на функцию, описывающую полную заселенность (10), и интегральная интенсивность может быть представлена в виде

$$I_{PL}(T) = G\tau_e [n_0^h(E_f, T) + G\tau_h] \times \{ [1 + \alpha \exp(-E_1/kT)] [1 + \beta \exp(-E_2/kT)] \}^{-1}. \quad (11)$$

Это приведет к изменению квадратичной зависимости I_{PL} от интенсивности накачки на линейную при малой мощности возбуждения, когда $n_0^h(E_f, T) \gg G\tau_h$.

Рассмотрим также случай сплошных спектров безызлучательных состояний, предполагая, что плотности этих состояний можно описать ступенчатыми тэта-функциями $\rho_e(U) \sim \rho_e \theta(U - E_1)$ и $\rho_h(U) \sim \rho_h \theta(U - E_2)$. Величины E_1 и E_2 в этих выражениях представляют собой нижние границы спектров незаполненных безызлучательных состояний, которые могут зависеть от мощности возбуждения P . Так что по мере увеличения мощности возбуждения может происходить заполнение

части спектра безызлучательных состояний и возрастание минимальных энергий E_1 и E_2 , необходимых для переходов из излучающего в безызлучательное состояние электрона и дырки в квантовой яме.

Предполагая далее, что вероятности переходов $W_{(E_i \rightarrow E_i + U)}$ и $W_{(E_f \rightarrow E_f + U)}$ можно считать не зависящими от энергии U и равными $W_{(E_i \rightarrow E_i + E_1)}$ и $W_{(E_f \rightarrow E_f + E_2)}$, получаем в результате интегрирования по dU вместо выражения (8)

$$I_{PL}(T) = G^2 \tau_e \tau_h \{ [1 + \alpha^* kT \exp(-E_1/kT)] \times [1 + \beta^* kT \exp(-E_2/kT)] \}^{-1}, \quad (12)$$

где

$$\alpha^* = \tau_e \rho_e W_{(E_i \rightarrow E_i + E_1)},$$

$$\beta^* = \tau_h \rho_h W_{(E_f \rightarrow E_f + E_2)}.$$

Полученное выражение отличается от формулы (8) наличием предэкспоненциальных множителей kT . Как и в случае уравнения (8) наличие резидентных дырок приведет к изменению уравнения (12), т.е. к замене $G\tau_h$ на $n_0^h(E_f, T) + G\tau_h$.

3.2.2. Температурная зависимость интегральной интенсивности люминесценции при заселении состояний экситонов. Предположим, что при возрастании температуры средняя концентрация экситонов будет убывать за счет ухода электрона или дырки в безызлучательные состояния. Тогда, как и в случае электронов и дырок, для числа экситонов можно написать

$$n_{ex}((E_i - E_f), T) = G\tau_{ex} / \left\{ 1 + \tau_e \times \int W_{(E_i \rightarrow E_i + U)} \exp(-U/kT) \rho_e(U) dU + \tau_h \int W_{(E_f \rightarrow E_f + U)} (-U/kT) \rho_h(U) dU \right\}. \quad (13)$$

Снова рассматривая δ -образный и Θ -образный спектры безызлучательных состояний и подставляя полученные выражения в нижнюю строчку соотношения (3), получаем зависимость интенсивности люминесценции от мощности возбуждения и температуры для чисто экситонного механизма. Зависимость от интенсивности возбуждения в этом случае является линейной, а вид зависимости интенсивности люминесценции от температуры сводится к выражениям (8) или (12). В первом случае получаем

$$I_{PL}(T) = G\tau_{ex} \{ [1 + \alpha \exp(-E_1/kT) + \beta \exp(-E_2/kT)] \}^{-1}, \quad (14)$$

а во втором случае —

$$I_{PL}(T) = G\tau_{ex} \{ [1 + \alpha^* kT \exp(-E_1/kT) + \beta^* kT \exp(-E_2/kT)] \}^{-1}, \quad (15)$$

Можно, однако, предположить, что в действительности в области промежуточных и недостаточно высоких уровней возбуждения реализуется комбинация двух механизмов — электронно-дырочного и экситонного, что и объясняет отличие показателя k в выражении $I_{PL}(P_{ex}) = (P_{ex})^k$ от 1 или 2.

Как видно из сравнения выражений (8) и (12) с формулами (14) и (15), зависимость от температуры интенсивности люминесценции в общем случае оказывается разной для электронно-дырочного и экситонного механизмов ее формирования. Однако, как показывают расчеты, приводимые ниже, в случае квантовых ям CdTe/ZnTe это различие оказывается несущественным из-за большой разницы вкладов электронов и дырок.

4. Обсуждение результатов

4.1. Сравнение с экспериментом результатов расчета зависимости $I_{PL}(T)$.

Приведенные на рис. 4 температурные зависимости интегральной интенсивности полосы PL квантовой ямы А, полученные при различных интенсивностях возбуждения в область межзонных переходов материала барьера, можно описать как функцией (8), так и (14), с двумя активационными энергиями. Отличительной особенностью подгонки экспериментальных результатов с помощью этих формул является большая разница двух энергий активации E_1 и E_2 (см. табл. 2).

Учитывая особенности расположения валентных зон и зон проводимости в системе CdTe/ZnTe, проявление двух энергий активации, сильно отличающихся по величине, может быть сопоставлено с независимым процессом термического выброса электронов и дырок из квантовых точек.

Из данных, приведенных в табл. 2, следует другой важный результат описания зависимости $I_{PL}(T)$ с помощью выражения (8), а именно — параметры E_1 и E_2 оказываются зависящими от интенсивности возбуждения PL. Этот результат показывает, что значения энергий активации E_1 и E_2 не могут быть отождествлены с такими характеристиками системы CdTe/ZnTe, как скачки энергетических зон на гетерогранице квантовой ямы и барьера и/или переходами между энергетическими уровнями состояний в материале ямы и барьера и т. п.

Обнаруженная зависимость параметров E_1 и E_2 от уровня накачки также не позволяет связать процесс

Таблица 2. Плотность возбуждения P_{ex} и параметры формул (8) или (14)

| P_{ex} (W/cm ²) | 20 | 4.1 | 0.76 | 0.21 | 0.062 |
|-------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|------------------|
| α | 0.17 | 0.95 | 2.82 | 6.58 | 7 |
| E_1 (meV) | 2.45 | 2.40 | 2.35 | 2.30 | 2.145 |
| β | $2.19 \cdot 10^5$ | $1.04 \cdot 10^5$ | $1.13 \cdot 10^5$ | $1.01 \cdot 10^5$ | $9.5 \cdot 10^4$ |
| E_2 (meV) | 59 | 47 | 42 | 38 | 37 |

Таблица 3. Плотность мощности возбуждения P_{ex} и параметры формул (12) или (15)

| P_{ex} (W/cm ²) | 20 | 4.1 | 0.76 | 0.21 | 0.062 |
|-------------------------------|-------|-------|------|------|-------|
| α^* (K ⁻¹) | 0.005 | 0.020 | 0.06 | 0.14 | 0.15 |
| E_1 (meV) | 1.29 | 1.20 | 1.12 | 1.03 | 0.86 |
| β^* (K ⁻¹) | 1300 | 1000 | 1000 | 740 | 748 |
| E_2 (meV) | 54.3 | 44.8 | 39.6 | 34.5 | 34.5 |

тушения PL с активацией электронов и дырок на какие-либо центры безызлучательной рекомбинации, энергии которых четко привязаны к энергетической схеме исследуемой гетеропары. В то же время можно допустить, что в процессе самоорганизации, приводящем к возникновению квантовых точек в плоскости квантовой ямы, на границах, разделяющих материал квантовой ямы и квантовых точек и/или квантовых точек и барьера, возникает целый спектр состояний, ведущих себя как центры безызлучательной рекомбинации. В этом случае зависимость параметров E_1 и E_2 от интенсивности возбуждения отражает насыщение таких центров безызлучательной рекомбинации фотовозбужденными носителями. Следует отметить, что вывод об участии в процессе термического гашения люминесценции центров безызлучательной рекомбинации, занимающих протяженный участок энергетического спектра означает, что предэкспоненциальные множители, отражающие относительную роль процессов излучательной и безызлучательной рекомбинации, должны зависеть от плотности конечных состояний.

В случае достаточно широкой и бесструктурной полосы безызлучательных состояний это приведет к появлению множителя T в предэкспоненте, и зависимость интенсивности люминесценции будет описываться одинаково хорошо соотношениями (12) или (15). Возможности описания экспериментальных зависимостей $I_{PL}(T)$ формулой (12) показаны на рис. 4 сплошными линиями. Параметры, обеспечивающие наилучшее описание экспериментальных зависимостей в этом случае приведены в табл. 3.

Описание экспериментальных результатов с помощью формул (8) и (12) с параметрами, собранными в табл. 2 и 3, приведено на рис. 4 пунктирными и сплошными линиями соответственно. Как видно из этих результатов и приведенных в табл. 2 и 3 данных, оба подхода достаточно хорошо описывают полученные экспериментальные данные. Тем не менее, на наш взгляд, использование для описания экспериментальных зависимостей $I_{PL}(T)$ формул (12) или (15) является физически более обоснованным.

Еще одной особенностью температурной зависимости люминесценции, отмечавшейся выше, является насыщение в области низких температур термического тушения интенсивности PL при больших плотностях накачки (см. рис. 3 и 4). Как следует из результатов модельного

описания зависимостей $I_{PL}(T)$, такое поведение проявляется в существенном уменьшении предэкспоненциального множителя α с ростом уровня возбуждения, что, на наш взгляд, отражает насыщение центров излучательной и безызлучательной рекомбинации, связанных с валентной зоной. При этом канал активации дырок на центры безызлучательной рекомбинации постепенно выключается и рекомбинация локализованных в квантовых точках дырок и электронов сменяется на рекомбинацию локализованных электронов со свободными дырками. Поскольку энергия локализации дырок в слое квантовой ямы существенно меньше неоднородной ширины спектра электронных состояний, изменение формы спектра PL при таком переходе практически незаметно.

Можно отметить, что эффект насыщения наиболее четко выражен в случае самой мелкой квантовой ямы. Этот результат кажется ожидаемым, поскольку в этом случае количество локализованных состояний излучательной и безызлучательной природы минимально по сравнению с более глубокими квантовыми ямами. По-видимому эффект насыщения можно увеличить и в случае более глубоких квантовых ям при дальнейшем увеличении мощности возбуждения.

4.2. Зависимости $I_{PL}(T)$ при возбуждении фотонами разных энергий

Важные выводы можно сделать, сопоставляя характер температурного тушения люминесценции при возбуждении PL в разные спектральные интервалы. Приведенные на рис. 3 данные показывают, что при резонансном возбуждении экситонных состояний, локализованных в квантовых точках, характер температурной зависимости $I_{PL}(T)$ в области низких температур практически совпадает с зависимостью $I_{PL}(T)$ при предельно сильном межзонном возбуждении, хотя интенсивность использованного резонансного возбуждения на много порядков меньше. Поскольку при резонансном возбуждении электронно-дырочная пара рождается сразу в одной квантовой точке, то после быстрого процесса энергетической релаксации фотовозбужденной $e-h$ пары, процессы захвата ее на экситонные состояния с последующей излучательной рекомбинацией становятся самыми длительными.

При надбарьерном возбуждении рождаются свободные $e-h$ пары, захват на состояния квантовых точек является случайным, и самым длительным процессом является ожидание захвата в квантовую точку носителя противоположного знака. При предельно низких температурах и слабом возбуждении, когда $n_0^e(E_f, T) \gg G_{th}$, интенсивность люминесценции будет определяться аннигиляцией фотовозбужденных электронов и фоновых дырок, т.е. линейно зависеть от интенсивности возбуждения. Однако с ростом температуры концентрация резидентных дырок уменьшается, и интенсивность люминесценции начинает зависеть от вероятности одновременного захвата в квантовую точку электрона и дырки, т.е. квадратично зависит от интенсивности накачки.

При резонансном возбуждении в области достаточно низких температур процессы термического развала экситона и захвата дырки на центр безызлучательной рекомбинации не могут конкурировать с процессами экситонной релаксации и рекомбинации. Однако с ростом температуры ускоряется процесс ухода слабо связанного носителя (в случае CdTe квантовых точек — вероятнее всего дырки) в безызлучательные состояния. Компенсировать эту потерю при возбуждении ниже порога протекания нечем, и оставшийся в точке электрон погибнет безызлучательно при сколь угодно малой вероятности этого процесса. Начало такого процесса, по-видимому, мы наблюдаем на рис. 3, когда с увеличением температуры гашение интенсивности PL ускоряется и в случае резонансного возбуждения.

5. Заключение

Проведено экспериментальное исследование температурной зависимости интегральной интенсивности фотолюминесценции при различных условиях и способах возбуждения самоорганизованных квантовых точек CdTe в матрице ZnTe. Обнаружено, что кривые затухания интенсивности PL имеют сложный характер и не могут быть описаны простой экспоненциальной функцией с одной активационной энергией. Полученные результаты могут быть хорошо описаны двухэкспоненциальной функцией, содержащей две энергии активации, сильно отличающиеся по величине. Одна из этих энергий имеет порядок 1–2 meV, в то время как величина другой имеет порядок 40–60 meV. Поскольку в гетероструктурах CdTe/ZnTe разрыв валентных зон значительно меньше, чем разрыв зон проводимости, логично отнести проявление двух активационных энергий к процессам независимой активации дырок и электронов из квантовой точки к центрам безызлучательной рекомбинации.

Исследование зависимости интенсивности люминесценции от интенсивности возбуждающего света позволяет предположить, что заселение излучающих состояний квантовых точек электронами и дырками также происходит независимо. При этом в области низких температур отчетливо проявляется наличие заметной концентрации основных носителей (предположительно дырок) в квантовых точках.

Установлено, что все параметры функции, использованной для описания экспериментальных данных, сильно зависят от интенсивности возбуждающего света. При этом с ростом интенсивности возбуждения наблюдается монотонное увеличение обеих энергий активации. По нашему мнению, такое поведение отражает постепенное насыщение центров безызлучательной рекомбинации для электронов и дырок. Наиболее вероятным является предположение о непрерывном характере энергетического спектра безызлучательных состояний в некотором интервале энергий. Наиболее ярко явление насыщения центров безызлучательной рекомбинации проявляется

при низких температурах и максимальных интенсивностях возбуждения. В этих условиях наблюдается существенное замедление тушения люминесценции с ростом температуры.

Для описания полученных результатов разработана упрощенная теоретическая модель, рассматривающая как независимый термический выброс электронов и дырок из излучающих состояний, так и термическое разрушение экситонов. В принципе, эти два подхода приводят к разным теоретическим формулам для температурной зависимости интенсивности люминесценции. Однако вследствие существенного отличия по величине двух энергий активации в системе CdTe/ZnTe результаты расчетов по двум формулам оказываются неотличимыми в пределах экспериментальной погрешности.

Обнаруженная в нашей работе сильная зависимость процессов захвата и выброса носителей от интенсивности возбуждения может объяснить значительный разброс в экспериментальных результатах по температурной зависимости фотолюминесценции самоорганизованных квантовых точек [1–7,27].

В заключение авторы выражают благодарность J. Cibert, S. Tatarenko и K. Saminadayar (CNRS, Гренобль) за предоставление образца и H. Kalt (Karlsruhe University, Germany) за интерес к работе и полезные дискуссии.

Список литературы

- [1] S. Sanguinetti, M. Henini, M. Grassi Alessi, M. Capizzi, P. Frigeri, S. Franchi. *Phys. Rev. B* **60**, 8276 (1999).
- [2] S. Mackowski, G. Prechtel, W. Heiss, F.V. Kyrychenko, G. Karczewski, J. Kossut. *Phys. Rev. B* **69**, 205 325 (2004).
- [3] В.В. Зайцев, В.С. Багаев, Е.Е. Онищенко. *ФТТ* **41**, 717 (1999).
- [4] В.С. Багаев, Е.Е. Онищенко. *ФТТ* **47**, 168 (2005).
- [5] L. Borkovska, N. Korsunska, Ye. Venger, Yu. Sadofyev, I. Kazakov, T. Kryshab. *J. Mater. Sci: Mater. Electron.* **20**, S102 (2009).
- [6] X. Liu, M. Dobrowolska, J.K. Furdyna, S. Lee. *Physica E* **32**, 65 (2006).
- [7] Yi-hong Wu, K. Arai, T. Yao. *Phys. Rev. B* **53**, 10 485 (1996).
- [8] H. Mathieu, A. Chatt, J. Allegre, J.P. Faurie. *Phys. Rev. B* **41**, 6082 (1990).
- [9] P. Peyla, Y. Merle d'Aubigne, A. Wasiela, R. Romestain, H. Mariette, M.D. Sturge, N. Magnea, H. Tuffigo. *Phys. Rev. B* **46**, 1557 (1992).
- [10] C. Priester, D. Bertho, C. Jouanin. *Phys. B: Cond. Matter.* **191**, 1 (1993).
- [11] Nacir Tit, Amna Al-Zarroni. *Cond. Matter.* **14**, 7835 (2002).
- [12] N. Tit, Ihab M. Obaidat. *Physica E*, **41**, 23 (2008).
- [13] Физика и химия соединений A_2B_6 . Мир, Москва, 1970, 624 с.
- [14] J. Cibert, Y. Gobil, Le Si Dang, S. Tatarenko, G. Feuillert, P.H. Jouneau, K. Saminadayar. *Appl. Phys. Lett.* **56**, 292 (1990).
- [15] J.H. Collet, H. Kalt, Le Si Dang, J. Cibert, K. Saminadayar, S. Tatarenko. *Phys. Rev. B* **43**, 6843 (1991).
- [16] A. Hundt, T. Flissikowski, M. Lowish, M. Rabe, F. Henneberger. *Phys. Status Solidi B* **224**, 159 (2001).
- [17] M. Strassburg, M. Dworzak, H. Born, R. Heitz, A. Hoffman, M. Bartels, K. Lishka, D. Schikora, J. Christen. *Appl. Phys. Lett.* **80**, 473 (2002).
- [18] Y. Viale, P. Gilliot, O. Crègut, J.-P. Likforman, B. Hönerlage, R. Levy, L. Besombes, L. Marshal, K. Kheng, H. Mariette. *Mater. Science Engineering B* **101**, 55 (2003).
- [19] I.-C. Robin, R. Andre, J.-M. Gerard. *Phys. Rev. B* **74**, 155 318 (2006).
- [20] S. Mackowski, F. Kyrychenko, G. Karczewski, J. Kossut, W. Heiss, G. Prechtel. *Phys. Status Solidi B* **224**, 465 (2001).
- [21] G. Karczewski, S. Mackowski, M. Kutrowski, T. Wojtowicz, J. Kossut. *Appl. Phys. Lett.* **74**, 3011 (1999).
- [22] Y. Terai, S. Kuroda, K. Takita, T. Okuno, Y. Masumoto. *Appl. Phys. Lett.* **73**, 3757 (1998).
- [23] A. Reznitsky, A. Klochikhin, S. Permogorov, L. Tenishev, K. Mironenko, W. Loeffler, H. Kalt, C. Klingshirn, Proc. 15th Int. Symp. „Nanostructures: Physics and Technology Novosibirsk“ Russia (2007). P. 224.
- [24] A. Reznitsky, A. Klochikhin, S. Permogorov, L. Tenishev, I. Sedova, S. Sorokin, S. Ivanov, M. Schmidt, H. Zhao, E. Kurtz, H. Kalt, C. Klingshirn. *Phys. Status Solidi B* **229**, 509 (2002).
- [25] A. Klochikhin, A. Reznitsky, B. Dal Don, H. Priller, H. Kalt, C. Klingshirn, S. Permogorov, S. Ivanov. *Phys. Rev. B* **69**, 085 308 (2004).
- [26] A. Reznitsky, S. Permogorov, A. Klochikhin, H. Kalt, C. Klingshirn, *Int. J. Nanosci.* **6**, 305 (2007).
- [27] E.C. Le Ru, J. Fack, R. Murray. *Phys. Rev. B* **67**, 245 318 (2003).