

Ретрансляция возбуждения люминесценции при каскадных переходах в гибридных наноструктурах на основе НК InP/InAsP/InP и КТ CdSe/ZnS-ТОРО

© А.И. Хребтов¹, А.С. Кулагина^{1,¶}, Н.В. Сибирёв², А.Н. Яблонский³, А.С. Рубан⁴,
Р.Р. Резник^{1,2,5,6}, Г.Э. Цырлин^{1,2,5,6}, В.В. Данилов⁴

¹ Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет им. Ж.И. Алфёрова, 194021 Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный университет, 199034 Санкт-Петербург, Россия

³ Институт физики микроструктур РАН, 603950 Нижний Новгород, Россия

⁴ Петербургский государственный университет путей сообщения Императора Александра I, 190031 Санкт-Петербург, Россия

⁵ Университет ИТМО, 197101 Санкт-Петербург, Россия

⁶ Институт аналитического приборостроения РАН, 198095 Санкт-Петербург, Россия

¶e-mail: a.s.panfutova@gmail.com

Поступила в редакцию 04.09.2023 г.

В окончательной редакции 13.10.2023 г.

Принята к публикации 27.10.2023 г.

Изучены особенности фотолюминесценции гибридных наноструктур на основе массива нитевидных нанокристаллов InP/InAsP/InP с осаждёнными коллоидными квантовыми точками CdSe/ZnS-триоктилфосфиноксид при возрастающей мощности накачки импульсами лазерного излучения длительностью 10 ps на длине волны 532 nm в области квазирезонансного поглощения КТ. Установлено, что с ростом интенсивности падающего излучения максимум спектра ФЛ наноструктуры гипсохромно смещается, обнаруживая последовательное доминирование полос её составляющих. Такое проявление ФЛ объясняется каскадным заполнением возбуждённых экситонных состояний, сопровождающимся процессами оже-рекомбинации и светового тушения. Отмечена роль поглощения свободными носителями и обмена энергией между экситонными состояниями при больших интенсивностях накачки, а также резкое сокращение длительности свечения, связанное с усилением вынужденных процессов в поглощении.

Ключевые слова: спектральная кинетика, нитевидные нанокристаллы, коллоидные квантовые точки, безызлучательный перенос энергии, каскадное заполнение состояний.

DOI: 10.61011/OS.2023.10.56892.5536-23

Введение

Гибридные наноконпозиты, состоящие из нескольких полупроводниковых наноматериалов, в последние годы привлекают к себе всё больший интерес благодаря потенциальным возможностям использования их в оптоэлектронике [1,2]. Современные методы синтеза заметно расширили морфологический ряд таких материалов. При их создании часто руководствуются идеей сочетания в них необходимых свойств, характерных для составляющих. Такой подход закладывает в композицию дополнительную синергетическую сущность, т.е. возможность зарождения нового качества, отсутствовавшего у исходных компонент.

Эффективным количественным инструментом анализа фотодинамики релаксационных процессов в полупроводниковых нанокристаллах, в том числе и в наноконпозитах, является фотолюминесценция (ФЛ) с разрешением

по времени. Во многих случаях особенностью кинетики люминесценции полупроводниковых наноструктур является полиэкспоненциальность затухания свечения, отражающая сложную динамику возбужденного состояния, но из-за отсутствия устойчивого формализма часто приводящая к неоднозначности в её трактовке.

Недавно нами была показана возможность создания гибридных наноконпозитных структур, состоящих из выращенных на подложке Si (111) нитевидных нанокристаллов (НК) InP с нановставкой (НВ) InAsP, и нанесённых на них коллоидных квантовых точек (КТ) CdSe/ZnS, покрытых триоктилфосфиноксидом (ТОРО), в результате чего было зафиксировано более чем трёхкратное увеличение интенсивности люминесценции НВ в области 1.3–1.5 μm [3]. В работах [4,5] на примере этой композиции рассмотрена роль модельных представлений в изучении фотодинамики релаксации возбуждённых экситонов и связанных с этим особенностей ФЛ в ги-

бридных полупроводниковых наноструктурах. В частности, показано, что модель контактного тушения хорошо описывает кинетику затухания ФЛ нановставки InAsP. Также было подтверждено наличие безызлучательного переноса энергии между составляющими наноструктуры.

В то же время поиск путей управления оптическими и электронными свойствами наноструктур стимулировал работы по изучению зависимости этих свойств от интенсивности возбуждения. Например, в ряде работ [6–8] исследована эффективность коллоидных растворов КТ CdSe/ZnS-ТОПО как среды для оптического ограничения. Однако рост интенсивности возбуждения приводит к значительному усилению процессов безызлучательной Оже-рекомбинации и к тушению ФЛ. Примеры поиска путей блокирования Оже-рекомбинации можно найти в работах [6,9–14]. Настоящая работа посвящена изучению особенностей ФЛ гибридной наноструктуры ННК InP/InAsP/InP + КТ CdSe/ZnS-ТОПО при высоких интенсивностях лазерного возбуждения пикосекундной длительности в область квазирезонансного поглощения КТ при комнатной температуре. Такие исследования дают важные сведения не только о процессах миграции энергии, но и особенностях поведения носителей в низкоразмерных сложносоставных структурах.

Экспериментальные условия

Нитевидные нанокристаллы были синтезированы на пластинах Si(III) методом молекулярно-пучковой эпитаксии на установке Compact 21 фирмы Riber. Технология роста ННК подробно описана в работе [15]. На подложку с ННК (с поверхностной плотностью $3 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$) наносился раствор КТ CdSe/ZnS-ТОПО в толуоле с концентрацией порядка 10^{-2} mol/m^3 . Морфология полученной гибридной наноструктуры ННК InP/InAsP/InP + КТ CdSe/ZnS-ТОПО исследована методом просвечивающей электронной микроскопии, её изображения приведены в работе [3]. Перечислим характерные структурные составляющие одного ННК из массива такой наноструктуры: InAsP нановставка (НВ, англ. NI) длиной около 45 nm и диаметром около 10 nm, радиальная квантовая яма (КЯ, англ. QW) InAsP, протяжённой от основания ННК до НВ, InP ННК (англ. NW, средняя высота ННК InP составляла 4 μm , диаметр у основания — 100 nm, у вершины — 30 nm), покрытые оболочкой из лиганда ТОПО с равномерно распределёнными в 2–3 ряда КТ (англ. QDs) со средним диаметром около 4.9 nm.

В спектроскопических исследованиях в качестве источника возбуждения использовался пикосекундный лазер с длительностью импульса около 10 ps и длиной волны излучения 532 nm. Частота повторения лазерных импульсов составляла 1 MHz (с прореживателем импульсов). Излучение фокусировалось в пятно диаметром около 100 μm с помощью собирающего объектива с фо-

кусным расстоянием 30 cm. Сбор сигнала ФЛ осуществлялся с помощью ахроматического объектива Mitutoyo Plan APO NIR 10x. При измерениях кинетики ФЛ использовались решеточный монохроматор Acton 2300i, система регистрации одиночных фотонов на основе сверхпроводящего однофотонного детектора „Сконтел“ и система коррелированного по времени счета одиночных фотонов TimeHarp 260. Временное разрешение системы регистрации ФЛ составляло $\sim 50 \text{ ps}$. Все измерения ФЛ проводились при комнатной температуре.

Результаты и обсуждение

Результаты спектроскопических исследований, представленные на рис. 1, демонстрируют последовательное доминирование полос ФЛ нановставки InAsP, квантовой ямы InAsP и массива ННК InP при возрастающей мощности накачки. Отметим отдельно плавный переход от роста к насыщению обычно самой яркой полосы излучения, относящейся к нановставке InAsP.

В исследуемой гибридной наноструктуре самая длинноволновая полоса излучения принадлежит нановставке InAsP с максимумом около 1370 nm, излучение КЯ проявляется вблизи 1100 nm, а InP около 900 nm [16]. Люминесценция КТ около 630 nm потушена. Как показано ранее [3], КТ в этой структуре являются донором безызлучательного переноса энергии на остальные компоненты наноструктуры по механизму Фёрстера. Для более детального анализа спектральных составляющих ФЛ экспериментальные данные представлены как в линейных (рис. 1, *a–e*), так и в логарифмических координатах (рис. 1, *f–j*). Интересно отметить существование двух максимумов в излучении InP вблизи 900 nm при больших мощностях накачки (рис. 1, *h–j*). За начало отсчёта времени выбран момент, когда во всех спектрах интенсивность ФЛ начинала спадать. Такое представление не только делает видимыми все четыре максимума излучения при высоких мощностях накачки, но и позволяет оценить приблизительное время затухания каждого из них по спектральной шкале (по расстоянию между изолиниями мощности). Так, затухание ФЛ от НВ (на длине волны 1370 nm) имеет характерное время около 3 ns, широкая полоса от КЯ (около 1170 nm) имеет характерное время затухания около 1 ns, а характерные времена для двух максимумов от InP на длинах волн 960 и 880 nm составили около 300 и 100 ps соответственно. Наличие двух максимумов ФЛ от InP связано с наличием двух пространственно разнесённых структур: собственно ННК и двумерного слоя, осевшего на подложке во время роста. Различие в длинах волн может быть объяснено, с одной стороны, квантоворазмерными эффектами, приводящими к сдвигу в синюю область. С другой стороны, формирование InP ННК в другой кристаллической фазе может приводить к смещению полосы ФЛ как в синюю, так и в красную область. Более коротковолновой сигнал в нашем случае излучается

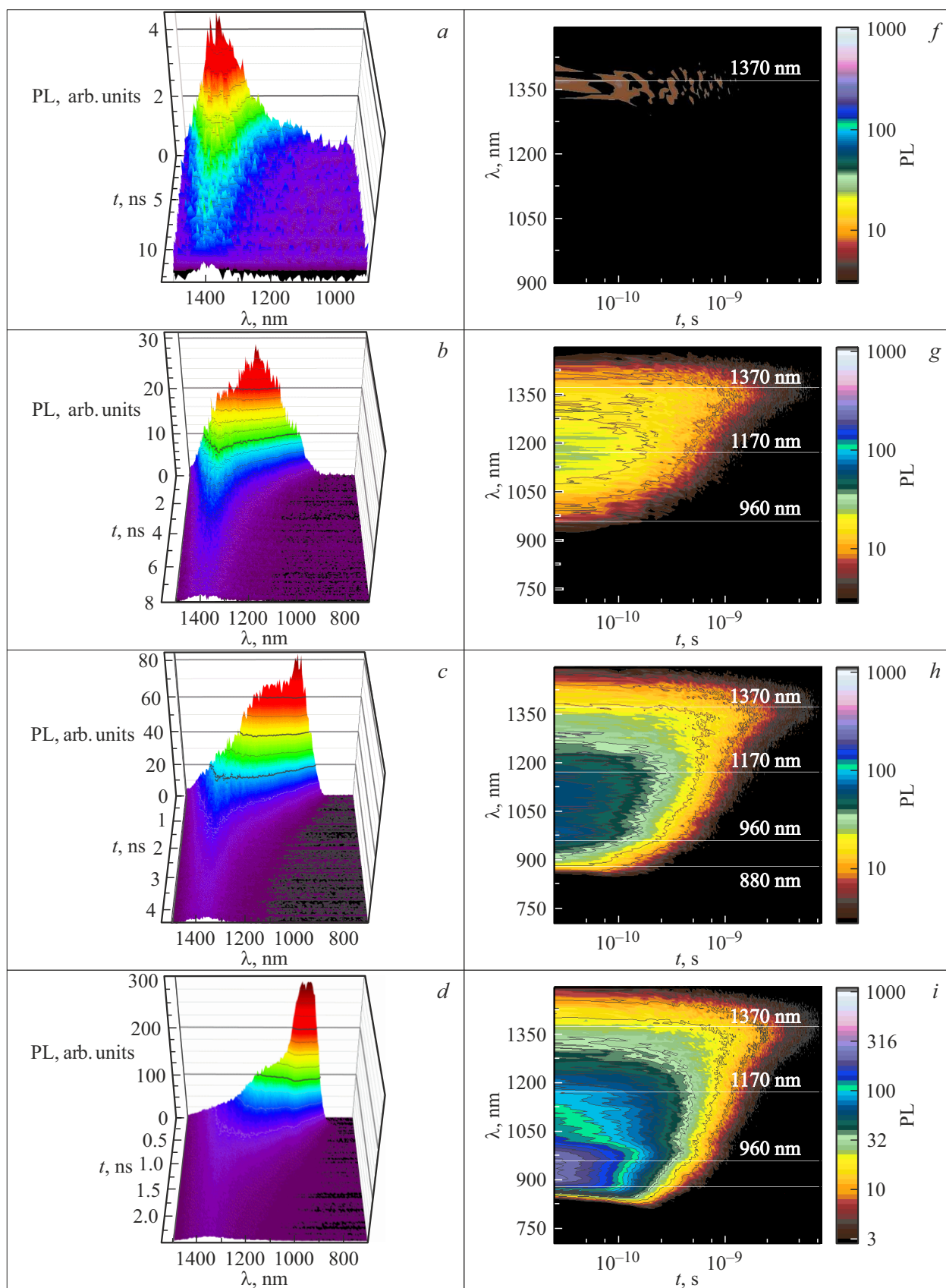


Рис. 1. Трёхмерные зависимости интенсивности ФЛ гибридной наноструктуры ННК InP/InAsP/InP + КТ CdSe/ZnS-ТОРО от времени и длины волны, соответствующие следующим средним мощностям накачки: (а) 0.03 мВт; (б) 0.3 мВт;

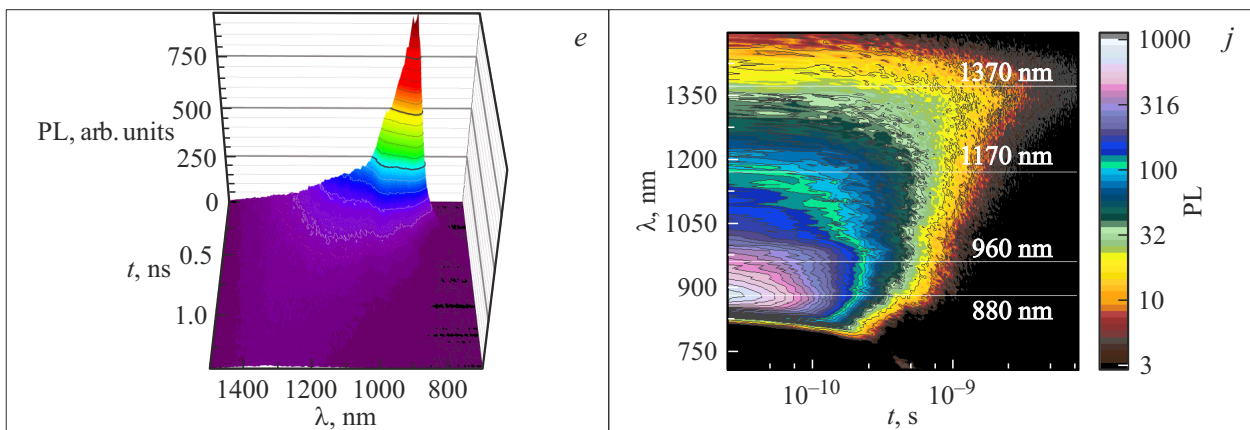


Рис. 1. (продолжение) (c) 1 mW; (d) 3 mW; (e) 8 mW; развёртки этих же спектров в логарифмическом масштабе по времени и интенсивности ФЛ приведены под буквами (f),(g),(h),(i),(j) для каждой мощности соответственно.

InP слоем, а длинноволновый — InP ННК. InP ННК излучают с большей длиной волны, так как валентная зона проводимости вюрцитного InP на 45 meV [17] выше, следовательно, непрямому переходу соответствует длина волны около 960 nm.

Кинетику затухания люминесценции часто представляют в виде суммы экспонент, характеризующих каждое излучающее состояние:

$$I_P(\lambda, t) = \sum_i A_{i,P}(\lambda) e^{-\frac{t}{\tau_i}}, \quad (1)$$

где $I_P(\lambda, t)$ — интенсивность ФЛ при данной мощности накачки P на длине волны λ и в данный момент времени — t ; $A_{i,P}(\lambda)$ — амплитуды, отражающие относительную долю излучающих состояний в суммарной кинетике затухания. Предположим, что каждому излучающему состоянию соответствует одна временная компонента τ_i , тогда индекс i в нашей структуре будет обозначать InP-слой (Layer), InP-ННК (NW), InAsP КЯ (QW), InAsP НВ (NI). Таким образом, приведённые выше оценочные времена затухания были уточнены методом регрессионного анализа: $\tau_{Layer} = 90$ ps, $\tau_{NW} = 330$ ps, $\tau_{QW} = 1.1$ ns, $\tau_{NI} = 3$ ns. Спектральная динамика относительного вклада каждого состояния $A_{i,P}(\lambda)$ в суммарную кинетику затухания ФЛ гибридной наноструктуры для каждого режима возбуждения представлена на рис. 2.

На рис. 2 хорошо видно, что самая короткая компонента 90 ps наблюдается только в полосе InP (рис. 2, d), а экспонента с затуханием в 330 ps встречается как в полосе излучения InP, так и в полосе КЯ InAsP (рис. 2, c). Следовательно, медленно затухающая экспонента относится к ННК InP, а быстро затухающая связана с InP-слоем, осевшим на подложке. Компонента длительностью 1.1 ns характерна в большей степени для излучения КЯ. Самая длинная компонента в 3 ns однозначно содержится только в излучении НВ (рис. 2, a). Данные эксперимента позволяют нам сделать следующие выводы. При минимальной мощности

накачки излучает только InAsP НВ на длине волны около 1370 nm (рис. 2, a и 1, a, f). Хотя возбуждение лазера поглощается всеми составляющими гибридной наноструктуры, однако в силу морфологии и близости к резонансной полосе в первую очередь оно поглощается квантовыми точками CdSe/ZnS. При небольших энергиях возбуждения вся поглощённая энергия аккумулируется на НВ, имеющей наименьшую запрещённую зону, и мы наблюдаем излучение только от InAsP НВ (рис. 1, a, 1, f, 2, a). Далее при увеличении мощности лазерной накачки, экситонные состояния в НВ, вероятно, полностью заполняются, и начинает усиливаться излучательная рекомбинация экситонов в InAsP КЯ (рис. 2, b, c и рис. 1, g, h). При дальнейшем увеличении интенсивности накачки подобный механизм повторяется для излучающих состояний ННК InP и InP-слоя (рис. 2, c, d). Массив ННК InP сам по себе при комнатной температуре люминесцирует слабо, здесь же его излучение становится преобладающим начиная со значений мощности накачки около 3 mW (соответствует интенсивности в импульсе 0.4 MW/cm²). Отсутствие насыщения поглощения у InP (рис. 2 и 3) указывает на равенство сечений поглощения от основного и первого возбужденного состояний. Рассмотрим подробнее процессы заполнения и релаксации межзонных, экситонных и примесных уровней в нашей гибридной наноструктуре. При высоких интенсивностях возбуждающего излучения идёт активное образование Оже-электронов, посредством которых в том числе происходит заселение высших возбуждённых состояний, подобный механизм рассмотрен в работе [18]. Кроме того, как отмечалось выше, энергия накачки с КТ CdSe/ZnS-ТОРО резонансно передаётся на НВ, обладающей наименьшей запрещённой зоной, способствуя тем самым её скорейшему насыщению. Далее избыток полученной энергии с разных каналов с ростом интенсивности внешнего облучения перераспределяется между высшими экситонными состояниями сначала КЯ, а затем InP. Таким образом, мы предполагаем возникновение каскадного „перехода снизу вверх“, способствующего

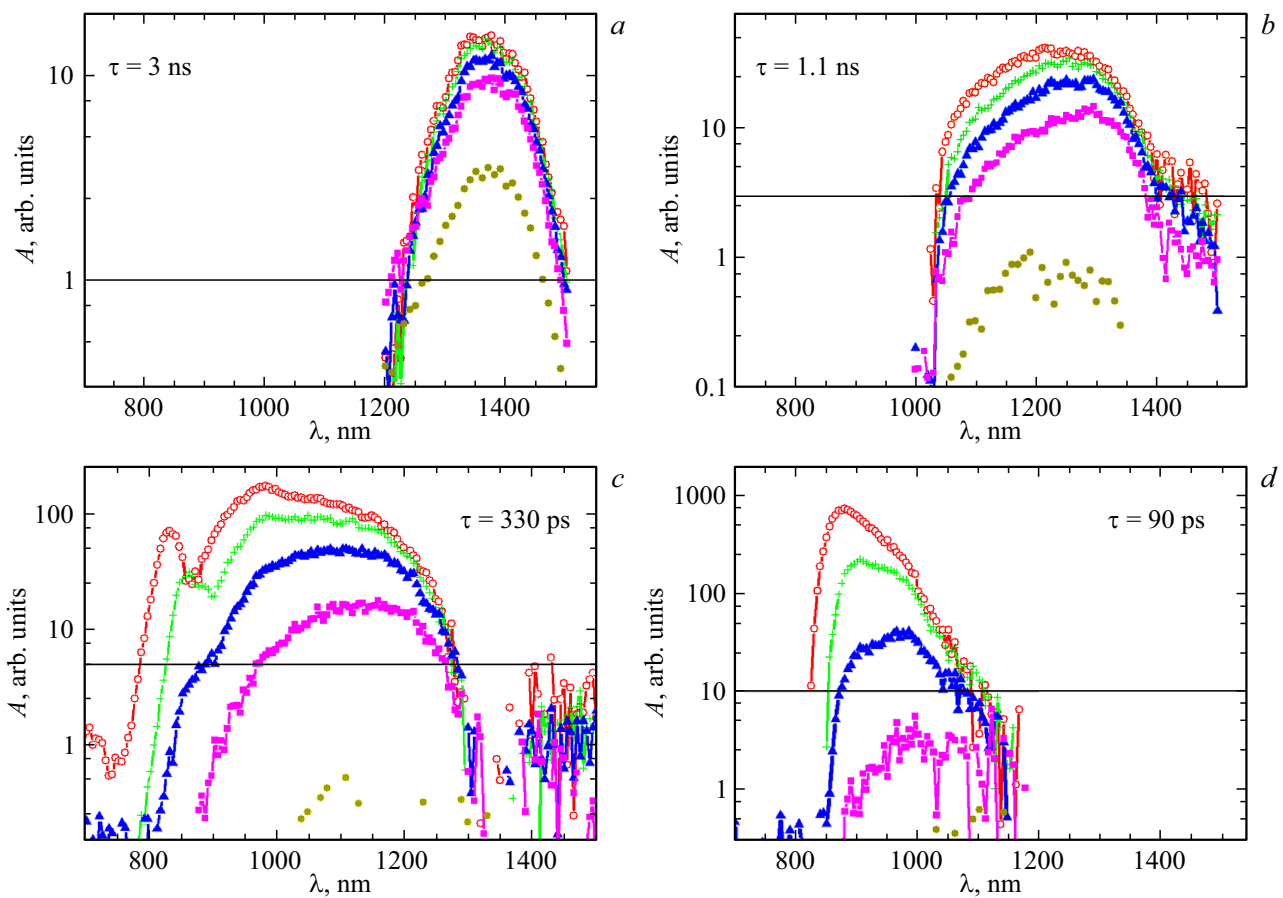


Рис. 2. Спектральная динамика амплитуд ФЛ $A_{i,p}(\lambda)$ для каждой из четырёх временных компонент затухания (a) 3 ns; (b) 1.1 ns; (c) 330 ps; (d) 90 ps. Средние мощности лазерной накачки обозначены в следующем порядке: заполненные круги — 0.03 mW; квадраты — 0.3 mW; треугольники — 1 mW; кресты — 3 mW; полые круги — 8 mW. Горизонтальная линия — верхняя оценка погрешности, связанная с погрешностью прибора.

последовательному усилению ФЛ НВ, КЯ и InP. На интегральных по времени спектрах ФЛ, представленных на рис. 3, *a*, отчётливо прослеживается каскадный характер проявления полос свечения составляющих гетероструктуры НВ, КЯ, ННК. При этом при сравнении с рис. 1 на рис. 3, *a* более заметен продолжающийся рост излучения от нановставки InAsP, однако очевидно, его вклад в общий интеграл ФЛ становится всё меньше. На рис. 3, *b* проиллюстрированы степенные зависимости от мощности накачки (P) для максимумов ФЛ, выраженных в Q (энергия излучения каждого состояния), соответствующих четырём излучающим состояниям гетероструктуры, которые выявляют характер насыщения каждого.

Количественным инструментом анализа релаксационных процессов, в том числе в полупроводниковых нанокристаллах, является кинетика люминесценции. Характер затухания люминесценции сильно зависит от интенсивности накачки и перестаёт подчиняться моноэкспоненциальному закону с ростом последней. Однако даже при низких интенсивностях возбуждения исследуемая гибридная нанострук-

тура ННК InP/InAsP/InP + КТ CdSe/ZnS-ТОРО характеризуется полиэкспоненциальной кинетикой затухания ФЛ [5,16]. В [16] приведены следующие характеристики кинетики ФЛ при низких интенсивностях возбуждения и прочих равных условиях эксперимента: при низкой температуре 80 К ФЛ НВ затухает моноэкспоненциально со скоростью обратной константе в 16 ns, полоса ФЛ КЯ имеет две компоненты с длительностями 7 и 40 ns, свечение InP спадает менее чем за 2 ns; при комнатной температуре ФЛ НВ имеет две временные компоненты 7 и 55 ns, а ФЛ КЯ и InP потушены. Измеренные нами времена затухания сигнала ФЛ в режиме пикосекундного возбуждения при высоких мощностях накачки получились значительно меньше (рис. 4), что указывает на влияние процессов светового тушения. Проясним природу самой короткой компоненты затухания ФЛ 90 ps. Пусть излучение лазера во всех случаях в основном поглощается КТ CdSe/ZnS-ТОРО. Энергия от КТ передается на InP ННК, вероятно, быстрее, чем разрешение прибора по времени. Процесс передачи сигнала от КТ к слою InP на подложке более медленный. В этом случае кинетика сигнала от InP слоя описывается

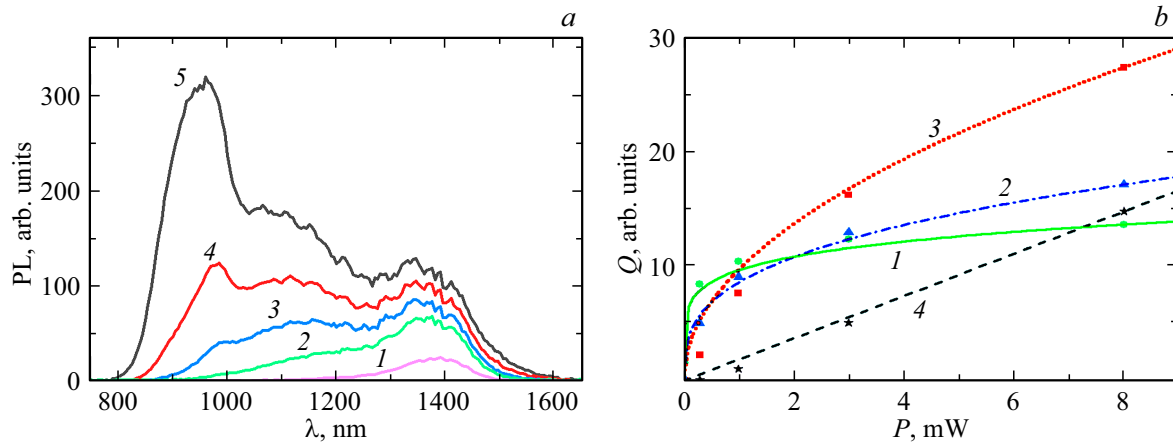


Рис. 3. (a) Интегральные по времени спектры ФЛ гибридной наноструктуры, соответствующие следующим интенсивностям накачки (в импульсе): 1 — 0.04 MW/cm²; 2 — 0.4 MW/cm²; 3 — 1.3 MW/cm²; 4 — 3.8 MW/cm²; 5 — 10.2 MW/cm²; (b) зависимости максимумов ФЛ от мощности лазерной накачки для излучающих состояний: 1 — НВ, 2 — КЯ, 3 — ННК InP, 4 — слой InP и их аппроксимации степенными функциями: 1 — Q ~ P^{1/6}, 2 — Q ~ P^{1/3}, 3 — Q ~ P^{1/2}, 4 — Q ~ P.

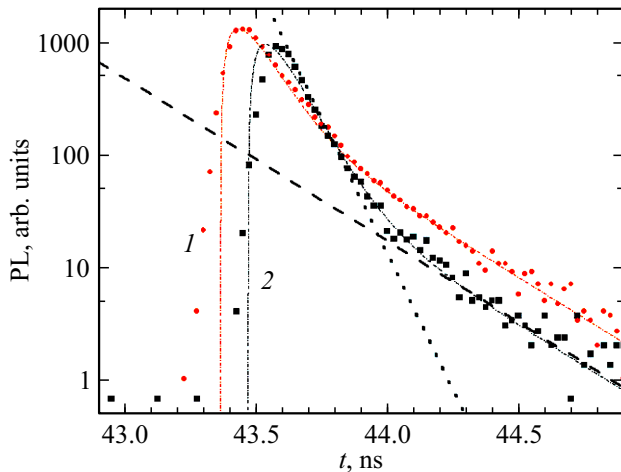


Рис. 4. Кинетика ФЛ гибридной наноструктуры ННК InP/InAsP/InP + КТ CdSe/ZnS-ТОПО при мощности накачки 8 mW для двух линий излучения InP: (1) кружки — 960 nm, (2) квадраты — 880 nm. Пунктиром отмечена для наглядности быстро спадающая экспонента с $\tau_{Layer} = 90$ ps, штриховой линией — медленно убывающая экспонента с $\tau_{NW} = 330$ ps, тонкий штрихпунктир — аппроксимация в виде суммы четырех экспонент.

уравнением (2):

$$\frac{dn_{Layer}}{dt} = -\frac{n_{Layer}}{\tau'_{Layer}} + \frac{q_{Layer}}{t_{Layer}} \left(1 - \frac{n_{Layer}}{n_{Layer,max}}\right), \quad (2)$$

где $q_{Layer} = q_L \exp\left(-\frac{t}{t_{Layer}}\right)$, n_{Layer} — заселённость InP слоя (Layer), τ'_{Layer} — время релаксации экситонных уровней InP-слоя, излучательное и безызлучательное, q_{Layer} — заселенность КТ CdSe/ZnS-ТОПО на подложке, t_{Layer} — время безызлучательного переноса энергии от КТ на подложку, t'_{Layer} — время релаксационных про-

цессов в КТ CdSe/ZnS-ТОПО на подложке, $n_{Layer,max}$ — предельная заселённость InP-слоя.

Даже в приближении малой заселённости $\frac{n_{Layer}}{n_{Layer,max}} \ll 1$ решение уравнения (2) содержит две экспоненты с характерными временами τ'_{Layer} и t'_{Layer} . Чтобы оценить эти времена, оценим время достижения максимума сигнала после прохождения импульса накачки: $t_{max} = \tau'_{Layer} t'_{Layer} \frac{1}{(t'_{Layer} - \tau'_{Layer})} \ln\left(\frac{t'_{Layer}}{\tau'_{Layer}}\right)$. Из свойств этого уравнения легко видеть, что если два характерных времени сильно отличаются, то от быстрой компоненты зависимость линейная, от медленной — логарифмическая. Напрямую время t'_{Layer} не определить. Однако можно точно сказать, что время релаксации экситонных уровней InP-слоя больше 90 ps и сделать вывод, что спектр излучения InP-слоя неоднородно уширен. Саму константу длительностью 90 ps мы относим ко времени релаксационных процессов в КТ CdSe/ZnS-ТОПО на подложке. Что хорошо согласуется с данными работы [18].

В силу количественного соотношения в исследуемой гибридной наноструктуре основными поглотителями энергии возбуждения являются КТ CdSe/ZnS-ТОПО и массив InP. Так как при высоких интенсивностях накачки поглощение реализуется через высшие экситонные состояния или свободные носители, то заселение нижнего излучательного состояния InAsP идет по нескольким каналам. Особенности каскадных переходов и роль процессов переноса энергии в них отмечалась многими авторами. Так, авторы [19] реализовали гетерогенную структуру с воронкообразным изменением ширины запрещённой зоны. В этом случае происходило полное тушение ФЛ высоколежащих экситонных состояний и резкое усиление красной люминесценции. При исследованиях коллоидных структур на основе тетраподов CdTe/CdSe [20] импульсным наносекундным возбуждением показано просветление экситонной полосы поглощения 1Se-1Sh_{3/2} и стабилизация интен-

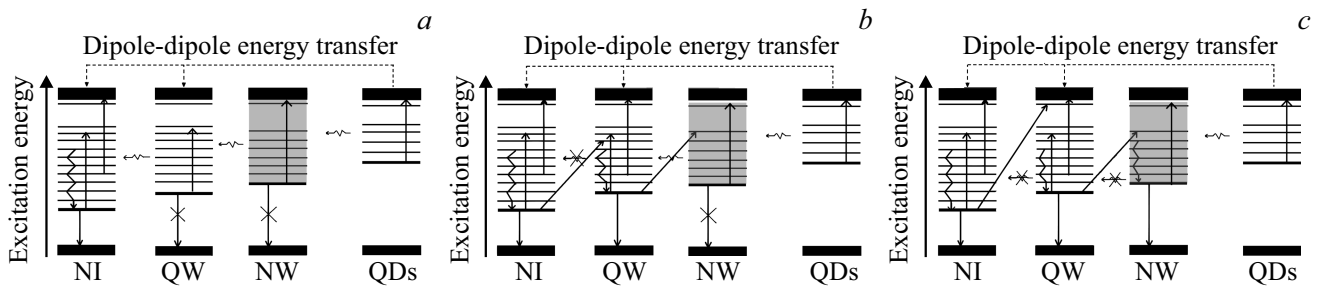


Рис. 5. Энергетическая схема фотодинамики возбуждения и релаксации экситонов в гибридной наноструктуре InP/InAsP/InP + КТ CdSe/ZnS-ТОПО. (а) Процессы, когда нижнее экситонное состояние НВ (NI) не насыщено. (б) Процессы при насыщении нижнего экситонного состояния НВ. (с) Процессы при насыщении состояний НВ и КЯ (QW). Прямые стрелки вверх — поглощение из возбужденных состояний (световое тушение и поглощение свободными носителями). Прямые стрелки вниз — ФЛ, перечеркнутые стрелки — неактуальные процессы. Волнистые стрелки вниз — релаксационные процессы. Наклонные стрелки — оже-процессы. Пунктирные стрелки — резонансный перенос энергии. Волнистые горизонтальные стрелки — контактный перенос энергии.

сивности рекомбинационной люминесценции с ростом интенсивности, начиная с уровня 2 MW/cm^2 для домена CdSe и 5 MW/cm^2 для всей структуры тетрапода. Такой процесс должен приводить к похожей стабилизации потока энергии от КТ CdSe/ZnS к НВ InAsP и в нашем случае. Другими возможными каналами заселения излучающего уровня НВ являются релаксация с участием дефектов и энергообмен между тяжёлыми и лёгкими дырками. Локальные фоновые моды ловушек усиливают дырочно-фононную связь. Гетерогенность наноструктуры обуславливает наличие ловушек на границах раздела, которые также участвуют в процессах захвата и энергообмена. В свою очередь, основным каналом безызлучательной дезактивации нижнего излучательного состояния в наноструктурах принято считать усиление оже-рекомбинации. Оже-размен в нашем случае сопровождается световым тушением и поглощением свободными носителями при внутризонном возбуждении экситонов (что делает возможным применение модели Друде к расчёту соответствующих сечений экстинкции). Все эти процессы направлены в сторону противоположную продольной релаксации, итогом чего должно явиться динамическое равновесие и, как результат, просветление экситонных переходов $1Se$, $1Sh_{3/2}$ и насыщение ФЛ. При больших интенсивностях накачки, согласно [21], вследствие оже-нагрева [22] на незанятых высокоэнергетических экситонных состояниях возникает эффект каскадного заполнения фазового пространства экситонов. Очевидно, что для разных люминесцирующих составляющих наноструктуры заполнение будет достигаться при разных интенсивностях возбуждения, на что указывают наблюдаемые индивидуальные экситонные полосы свечения НВ, КЯ и InP в спектрах ФЛ. На рис. 5 представлена схема энергетических уровней нашей гибридной наноструктуры, иллюстрирующая идею каскадного заполнения экситонных состояний. Исходно, согласно правилу Каши, излучение происходит с нижнего возбужденного уровня, которым в случае компо-

зиции ННК InP/InAsP/InP + КТ CdSe/ZnS-ТОПО является экситонное состояние, соответствующее переходам $1Se-1Sh_{3/2}$ нановставки InAsP (на рис. 5 стадия А). Увеличение уровня оптического возбуждения приводит к просветлению экситонной полосы поглощения $1Se-1Sh_{3/2}$ InAsP НВ и насыщению её ФЛ. Одновременно в гетероструктуре конкурируют различные нелинейные процессы: световое тушение, оже-процессы, друде-переходы и т. п. (см. рис. 5). ФЛ с излучательного уровня КЯ (стадия В) становится доминирующей при интенсивностях возбуждения, превышающих интенсивность насыщения поглощения перехода InAsP НВ. Это те же экситонные состояния $1Se-1Sh_{3/2}$, но принадлежащие более высокоэнергетичным составляющим гетероструктуры. Таким образом, с ростом интенсивности процесс просветления повторяется для экситонных состояний $1Se-1Sh_{3/2}$ КЯ гетероструктуры. Для стадии С процесс насыщения поглощения в условиях нашего эксперимента не достигается.

Модель релаксации, представленную на рис. 5 с учётом некоторых допущений, можно записать в виде следующей системы уравнений (3):

$$q_{NW} = q_0 \exp\left(-t\left[\frac{1}{t_{NW}} + \frac{1}{t_{QW}} + \frac{1}{t_{NW'}}\right]\right),$$

$$\frac{dn_{NW}}{dt} = -\frac{n_{NW}}{\tau'_{NW}} + \frac{q_{NW}}{t_{NW}}\left(1 - \frac{n_{NW}}{n_{NW,max}}\right) - \frac{n_{NW}}{\tau_{QW,NW}}\left(1 - \frac{n_{QW}}{n_{QW,max}}\right) - \frac{n_{NW}}{\tau_{NW,NI}}\left(1 - \frac{n_{NI}}{n_{NI,max}}\right),$$

$$\frac{dn_{QW}}{dt} = -\frac{n_{QW}}{\tau'_{QW}} + \frac{q_{NW}}{t_{QW}}\left(1 - \frac{n_{QW}}{n_{QW,max}}\right) + \frac{n_{NW}}{\tau_{QW,NW}}\left(1 - \frac{n_{QW}}{n_{QW,max}}\right) - \frac{n_{QW}}{\tau_{NI,QW}}\left(1 - \frac{n_{NI}}{n_{NI,max}}\right),$$

$$\frac{dn_{NI}}{dt} = -\frac{n_{NI}}{\tau'_{NI}} + \frac{n_{QW}}{\tau_{NI,QW}} \left(1 - \frac{n_{NI}}{n_{NI,max}}\right) + \frac{n_{NW}}{\tau_{NW,NI}} \times \left(1 - \frac{n_{NI}}{n_{NI,max}}\right). \quad (3)$$

Так как в спектре ФЛ длиннее 1300 nm отсутствуют быстрые экспоненты 90 ps и 330 ps (рис. 2, *c, d*), мы пренебрегли слагаемыми, связанными с переносом энергии из КТ CdSe/ZnS-ТОРО на НВ. Первое уравнение системы (3) описывает заселённость уровней в КТ, осевших на ННК, после поглощения излучения. Здесь t_{NW}, t_{QW} — времена переноса энергии с КТ на InP ННК и InAsP КЯ соответственно, $t_{NW'}$ — времена остальных процессов релаксации возбуждения в КТ. Уравнения (2–4) системы (3) описывают заселённость уровней в InP ННК, InAsP КЯ и InAsP НВ соответственно. Здесь n_{NW}, n_{QW}, n_{NI} — заселённости уровней в InP ННК, InAsP КЯ и InAsP НВ, $n_{NW,max}, n_{QW,max}, n_{NI,max}$ — предельные значения заселённостей соответствующих уровней. $\tau_{i,j}$ — время безызлучательного переноса энергии с объекта j на другой объект i ($i, j: NW, QW, NI$). $\tau'_{NW}, \tau'_{QW}, \tau'_{NI}$ — времена релаксации экситонных уровней InP ННК, InAsP КЯ и InAsP НВ, излучательное и безызлучательное, без учёта переходов.

Измеренные времена затухания составляющих гетероструктуры $\tau_{NW} = 330$ ps, $\tau_{QW} = 1.1$ ns, $\tau_{NI} = 3$ ns, связаны с параметрами в уравнениях системы (3) следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau_{NW}} &= \frac{1}{\tau'_{NW}} + \frac{1}{\tau_{QW,NW}} + \frac{1}{\tau_{NI,NW}}, \\ \frac{1}{\tau_{QW}} &= \frac{1}{\tau'_{QW}} + \frac{1}{\tau_{NI,QW}}, \\ \frac{1}{\tau_{NI}} &= \frac{1}{\tau'_{NI}}. \end{aligned} \quad (4)$$

Прямым образом из системы уравнений (4) можно определить только время релаксации состояний в НВ $\tau'_{NI} = 3$ ns. Тем не менее учёт констант затухания всех состояний гибридной наноструктуры при низких плотностях накачки [16] позволяет сделать следующие оценки: $\tau_{NI,QW} = 1.2$ ns, $\tau'_{QW} > 10$ ns, $\tau'_{NW} \approx 1$ ns, $\tau_{QW,NW} \approx 650$ ps, $\tau_{NI,NW} \approx 2$ ns.

Такая структура может быть интересна при создании перестраиваемого источника излучения в видимом и ближнем ИК диапазонах.

Заключение

Обнаруженное в работе гипсохромное смещение максимума ФЛ при увеличении мощности накачки лазера, иллюстрирующее последовательное доминирование полюс излучения компонент гетероструктуры при комнатной температуре, вызвано просветлением их основных состояний при внутризонном возбуждении экситонов.

Насыщение фотолюминесценции для НВ и КЯ мы связываем с эффектом заполнения экситонных состояний, в том числе посредством оже-рекомбинации при больших интенсивностях накачки. Проведённый анализ показал значительное сокращение времён затухания ФЛ каждого излучающего состояния гибридной наноструктуры по сравнению с режимом линейного возбуждения, а также выявил вклад и особенности кинетики ФЛ слоя InP на подложке. Проведены оценки времён безызлучательного переноса энергии из ННК на КЯ, из ННК на НВ, из КЯ на НВ. Оценены собственные времена релаксации экситонных уровней InAsP КЯ и InAsP НВ для сформированной гибридной структуры. Экситон-экситонное взаимодействие и вызванная фононами каскадная релаксация свободных электронов и дырок определяли динамику резонансно возбужденных экситонов.

Благодарности

Авторы выражают свою признательность Е.Н. Бодунову за проявленный интерес и внимание к работе.

Финансирование работы

Синтез полупроводниковых нитевидных нанокристаллов был выполнен при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования в части Государственного задания № 0791-2023-0004. Нанесение квантовых точек на поверхность нитевидных нанокристаллов было выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект тематики научных исследований №2019-1442 (код научной темы FSER-2020-0013). Исследования оптических свойств гибридных наноструктур проводились в рамках государственного задания №0030-2021-0019 с использованием оборудования ЦКП „Физика и технология микро- и наноструктур“ ИФМ РАН. Моделирование оптических свойств гибридных наноструктур было выполнено при финансовой поддержке Санкт-Петербургского государственного университета в рамках исследовательского гранта №94033852.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] K. Rajeshwar, N.R. Tacconi, C.R. Chenthamarakshan. *Chem. Mater.*, **13** (9), 2765 (2001). DOI: 10.1021/cm010254z
- [2] J. Li, J.Z. Zhang. *Coord. Chem. Rev.*, **253** (23–24), 3015 (2009). DOI: 10.1016/j.ccr.2009.07.017
- [3] А.И. Хребтов, Р.Р. Резник, Е.В. Убыйвовк, А.П. Литвин, И.Д. Скурлов, П.С. Парфёнов, А.С. Кулагина, В.В. Данилов, Г.Э. Цырлин. *ФТП*, **53** (9), 1289 (2019). DOI: 10.21883/FTP.2019.09.48141.25 [A.I. Khrebtov,

- R.R. Reznik, E.V. Ubyivovk, A.P. Litvin, I.D. Skurlov, P.S. Parfenov, A.S. Kulagina, V.V. Danilov, G.E. Cirlin. *Semicond.*, **53** (9), 1258 (2019). DOI: 10.1134/S1063782619090082].
- [4] A.C. Кулагина, А.И. Хребтов, Р.Р. Резник, Е.В. Убийвовк, А.П. Литвин, И.Д. Скурлов, Г.Э. Цырлин, Е.Н. Бодунов, В.В. Данилов. *Опт. и спектр.*, **128** (1), 122 (2020). DOI: 10.21883/OS.2020.01.48848.262-19 [A.S. Kulagina, A.I. Khrebtov, R.R. Reznik, E.V. Ubyivovk, A.P. Litvin, I.D. Skurlov, G.E. Cirlin, E.N. Bodunov, V.V. Danilov. *Opt. Spectrosc.* **128** (1), 119 (2020). DOI: 10.1134/S0030400X20010129].
- [5] А.И. Хребтов, А.С. Кулагина, В.В. Данилов, Е.С. Громова, И.Д. Скурлов, А.П. Литвин, Р.Р. Резник, И.В. Штром, Г.Э. Цырлин. *ФТП*, **54** (9), 952 (2020). DOI: 10.21883/FTP.2020.09.49838.32 [A.I. Khrebtov, A.S. Kulagina, V.V. Danilov, E.S. Gromova, A.P. Litvin, I.D. Skurlov, R.R. Reznik, I.V. Shtrom, G.E. Cirlin. *Semicond.*, **54** (9), 1141 (2020). DOI: 10.1134/S1063782620090158].
- [6] V.V. Danilov, A.S. Panfutova, A.I. Khrebtov, S. Ambrosini, D.A. Videnichev. *Opt. Lett.*, **37** (19), 3948 (2012). DOI: 10.1364/OL.37.003948
- [7] S. Valligatla, K.K. Haldar, A. Patra, N.R. Desai. *Opt. Laser Technol.*, **84**, 87 (2016). DOI: 10.1016/j.optlastec.2016.05.009
- [8] V.V. Danilov, A.I. Khrebtov, A.S. Panfutova, G.E. Cirlin, A.D. Bouravleuv, V. Dhaka, H. Lipsanen. *Tech. Phys. Lett.*, **41** (2), 120 (2015). DOI: 10.1134/S1063785015020066
- [9] V.I. Klimov. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 6112 (2000). DOI: 10.1021/jp9944132
- [10] V.V. Vistovsky, A.V. Zhyshkovych, O.O. Halyatkin, N.E. Mitina, A.S. Zaichenko, P.A. Rodnyi, A.S. Voloshinovskii. *J. Appl. Phys.*, **116** (5), 054308 (2014). DOI: 10.1063/1.4892112
- [11] V.I. Klimov. *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.*, **5**, 285 (2014). DOI: 10.1146/annurev-conmatphys-031113-133900
- [12] K. Kyhm, J.H. Kim, S.M. Kim, H.S. Yang. *Opt. Mater.*, **30** (1), 158 (2006). DOI: 10.1016/j.optmat.2006.11.036
- [13] L.A. Padilha, J.T. Stewart, R.L. Sandberg, W.K. Bae, W.K. Koh, J.M. Pietryga, V.I. Klimov. *Nano Lett.*, **13** (3), 1092 (2013). DOI: 10.1021/nl304426y
- [14] А.И. Хребтов, А.С. Кулагина, В.В. Данилов, А.С. Драгунова, К.П. Котляр, Р.Р. Резник, Г.Э. Цырлин. *Оптический журнал*, **89** (5), 72 (2022). DOI: 10.17586/1023-5086-2022-89-05-72-77 [A.I. Khrebtov, A.S. Kulagina, V.V. Danilov, A.S. Dragunova, K.P. Kotlyar, R.R. Reznik, G.E. Cirlin. *J. Opt. Tech.*, **89** (5), 298 (2022). DOI: 10.1364/JOT.89.000298]
- [15] Р.Р. Резник, Г.Э. Цырлин, И.В. Штром, А.И. Хребтов, И.П. Сошников, Н.В. Крыжановская, Э.И. Моисеев, А.Е. Жуков. *Письма в ЖТФ*, **44** (3), 55 (2018). DOI: 10.21883/PJTF.2018.03.45579.16991 [R.R. Reznik, G.E. Cirlin, I.V. Shtrom, A.I. Khrebtov, I.P. Soshnikov, N.V. Kryzhanovskaya, E.I. Moiseev, A.E. Zhukov. *Tech. Phys. Lett.*, **44** (3), 112 (2018). DOI: 10.1134/S1063785018020116]
- [16] A.I. Khrebtov, V.V. Danilov, A.S. Kulagina, R.R. Reznik, A.P. Litvin, I.D. Skurlov, F.M. Safin, V.O. Gridchin, D.S. Shevchuk, S.V. Shmakov. *Nanomat.*, **11** (3), 640 (2021). DOI: 10.3390/nano11030640
- [17] K. Ikejiri, Yu. Kitauchi, K. Tomioka, J. Motohisa, T. Fukui. *Nano Lett.*, **11**, 4314 (2011). DOI: 10.1021/nl202365q
- [18] V.V. Danilov, A.S. Kulagina, N.V. Sibirev. *Appl. Opt.*, **57** (28), 8166 (2018). DOI: 10.1364/AO.57.008166
- [19] L. Franz, T. Klar, T.A. Schietinger, S. Rogach, J. Feldmann. *Nano Lett.*, **4** (9), 1599 (2004). DOI: 10.1021/nl049322h
- [20] A.D. Golinskaya, A.M. Smirnov, M.V. Kozlova, E.V. Zharkova, R.B. Vasiliev, V.N. Mantsevich, V.S. Dneprovskii. *Results Phys.*, **27**, 104488 (2021). DOI: 10.1016/j.rinp.2021.104488
- [21] A.M. Smirnov, A.D. Golinskaya, B.M. Saidzhonov, V.N. Mantsevich, V.S. Dneprovskii, R.B. Vasiliev. *J. Lumin.*, **229**, 11768245 (2021). DOI: 10.1016/j.jlumin.2020.117682
- [22] D.J. Trivedi, L. Wang, O.V. Prezhdo. *Nano Lett.*, **15** (3), 2086 (2015). DOI: 10.1021/nl504982k