

Рис. 8: Спектры PL и возбуждения фотолюминесценции (PLE) образца с квантовыми точками InP. Спектр “1”, записан при возбуждении барьера InGaP. Его интенсивность умножена на 0.025. Надписи “InGaP”, “WL”, и “QDs” отмечают полосы PL барьеров InGaP, смачивающего слоя и квантовых точек InP, соответственно. Спектры “2”, “3” и “4” записаны при квазирезонансном возбуждении квантовых точек InP с энергиями фотонов, отмеченных стрелками. Спектр PLE записан при детектировании PL в максимуме полосы PL квантовых точек, $E_{PL} = 1700$ meV.

сивности PL в разных спектральных точках оказывается различным, в результате чего в спектре появляются отчетливо выраженные особенности, как показано на рис. 9. Наиболее яркая особенность сдвинута от линии возбуждения приблизительно на величину энергии $E_{LO} = 45$ meV, которая близка к энергии LO фонона в объемном кристалле InP (43.5 meV [64]). Мы будем называть подобные особенности резонансами, поскольку они соответствуют случаю, когда энергия фонона совпадает (резонирует) с энергетическим зазором между состояниями e - h -пары.

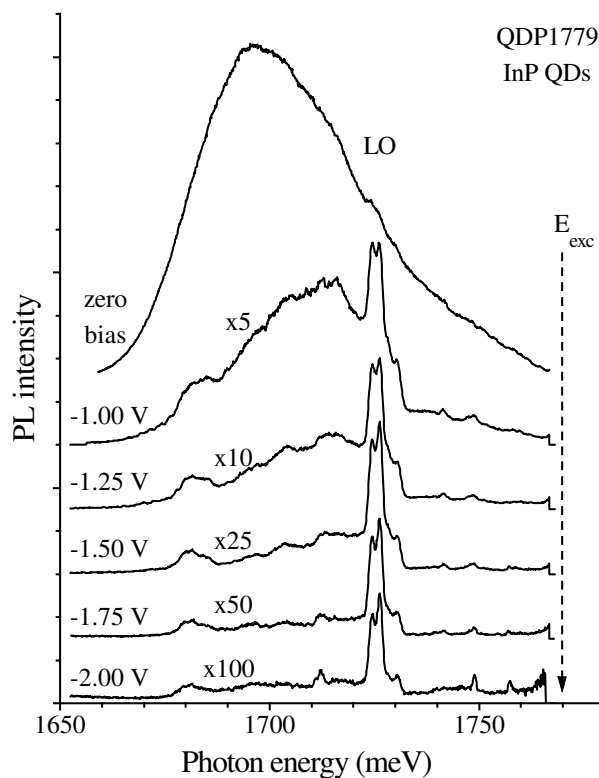


Рис. 9: Спектры PL квантовых точек InP при различных приложенных электрических смещениях. Спектральная позиция возбуждения отмечена стрелкой. Наиболее интенсивный резонанс, сдвинутый от лазерной линии на энергию LO фонона, отмечен "LO". Приложенное к поверхности образца электрическое смещение указано у каждого спектра. Для наглядности спектры масштабированы и сдвинуты по вертикали.

Очень похожее поведение резонансов наблюдается в спектрах PLE квантовых точек InP, как показано на рис. 10. Интенсивные особенности, отмеченные на рисунке $1LO$ и $2LO$ и сдвинутые на энергию E_{LO} и $2E_{LO}$ от спектральной точки детектирования PL, становятся хорошо различимыми при достаточно большом отрицательном электрическом смещении.

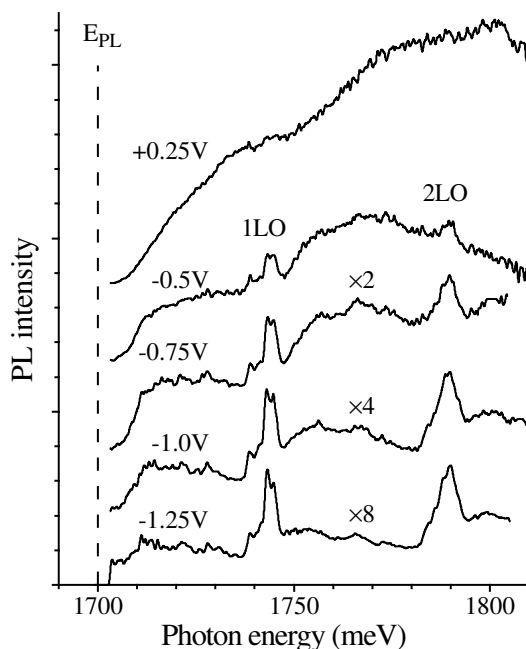


Рис. 10: Спектры PLE квантовых точек InP при различных приложенных электрических смещениях. Спектральная позиция детектирования PL, E_{PL} , отмечена штриховой линией. Наиболее интенсивные резонансы 1LO и 2LO сдвинуты от точки E_{PL} на энергию одного и двух LO фононов соответственно. Приложенное смещение указано у каждого спектра. Спектры масштабированы и сдвинуты по вертикали.

Спектральное положение резонансов строго следует спектральной позиции возбуждения, как показано на рис. 11. При возбуждении достаточно высоко по энергии, в спектре наблюдаются также 2LO резонансы. Из спектров видно, что соотношение интенсивностей 1LO и 2LO резонансов сильно меняется с изменением энергии возбуждения. Интенсивности резонансов становятся пренебрежимо малыми, когда они смещаются за пределы полосы люминесценции, измеренной в отсутствие электрического смещения.

Во введении уже отмечалось, что некоторые авторы (см., например, работы Heitz *et al.* [33,42]) наблюдали LO фоннные резонансы в спектрах PL или

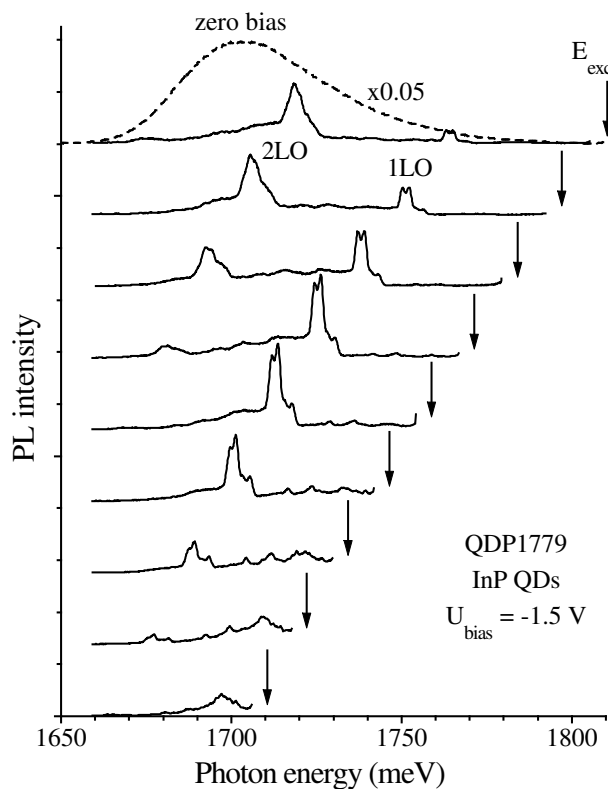


Рис. 11: Спектры PL образца с квантовыми точками InP при различных энергиях возбуждения, отмеченных стрелками. $U_{bias} = -1.5$ V. Для наглядности спектры сдвинуты по вертикали. Верхняя кривая, показанная штриховой линией, показывает спектр образца при нулевом электрическом смещении. Он умножен на 0.05. Резонансы, сдвинутые от лазерной линии на энергию одного и двух LO фононов, отмечены “1LO” и “2LO”, соответственно.

PLe образцов с низким выходом люминесценции квантовых точек. Наблюдаемые этими авторами спектры качественно похожи на спектры, представленные на рисунках 9-11 для случая отрицательного электрического смещения.

Наблюдение LO фононных резонансов дает прямое указание на участие LO фононов в релаксационном процессе. Количественная модель, описываю-

щая поведение резонансов, обсуждается в разделе 2.

Несколько более слабых резонансов наблюдаются в спектральной области между возбуждающей линией и 1LO резонансом (обозначаемой далее как акустическая область спектра), а также между 1LO и 2LO резонансами (см. рисунки 9 и 11). Их энергетический сдвиг от линии возбуждения или от 1LO резонанса соответствует энергии высокочастотных краев поперечных акустических (ТА) или продольных акустических (ЛА) фононных зон в кристалле InP. Эти резонансы проявляются как широкие пики со Стоксовыми сдвигами 13 meV и 22.5 meV соответственно. Появление таких резонансов является свидетельством эффективного участия высокочастотных акустических фононов в релаксационных процессах.

Рисунок 12 демонстрирует аналогичное поведение спектров PL образца с квантовыми точками InGaAs в электрическом поле. В отсутствии электрического смещения, спектр PL состоит из 2-х гладких пиков (см. вставку на рис. 12), вероятно связанную существованием в этом образце двух подансамблей квантовых точек, различающихся размерами. При приложении отрицательного потенциала к поверхности образца в спектре появляются несколько новых максимумов (резонансов). Наиболее ярко выраженные резонансы могут быть приписаны GaAs- и InAs-подобным LO фононам в квантовых точках InGaAs, поскольку их энергетический сдвиг от возбуждающей линии близок к энергиям LO фононов в этих кристаллах. На рисунке 12 они обозначены как LO_G и LO_L . Широкий интенсивный резонанс со Стоксовым сдвигом около 20 meV может быть приписан ЛА фононам в твердом растворе InGaAs. Узкий пик со Стоксовым сдвигом 33.2 meV, помеченный "*", скорее всего обусловлен комбинационным рассеянием света от барьерных слоев GaAs, поскольку интенсивность этого пика не зависит от приложенного электрического смещения.

ЛО-фононные резонансы для всех образцов имеют достаточно сложную структуру, состоящую из нескольких узких пиков. Некоторые из резонансов, наблюдаемых в спектрах квантовых точек InP и InGaAs, показаны более детально на рис. 13. Подгонка резонансов набором Лоренцевских контуров позволяет оценить их ширину на полувысоте (FWHM), которая составляет порядка 1.2 meV для квантовых точек InP и 0.5 meV для квантовых точек InGaAs. Этот результат представляется интересным, поскольку в работе Li *et al.* [51] предсказывается большое однородное уширение LO фононных резонансов вследствие сильного, как считают эти авторы, электрон-фононного взаимодействия. Приведенные на рис. 13 спектры не подтверждают этого теоретического предсказания.

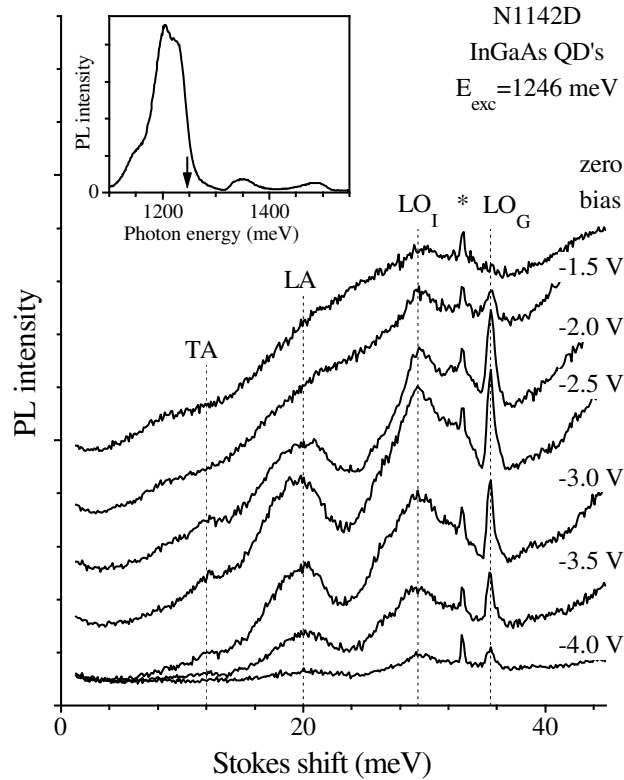


Рис. 12: Интенсивность PL как функция Стоксового сдвига для образца с квантовыми точками InGaAs при различных величинах электрического смещения, указанных у каждого спектра, и энергии возбуждения $E_{exc} = 1246 \text{ meV}$. Для наглядности спектры сдвинуты по вертикали. Энергии, резонансов, помеченных TA, LA, LO_I и LO_G равны 12 meV, 20 meV, 30 meV и 35.5 meV, соответственно. Вставка: спектр PL в отсутствии электрического смещения.

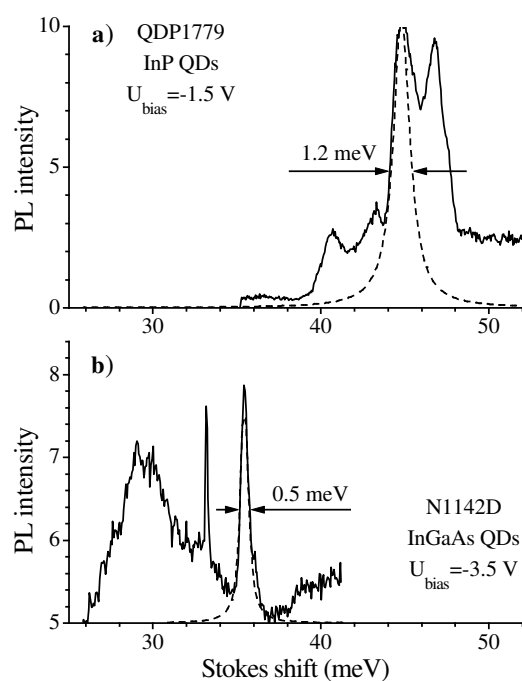


Рис. 13: Фрагменты спектров PL с LO резонансами для образцов с квантовыми точками InP (a) и InGaAs (b) при электрических смещениях $U_{bias} = -1.5 V$ и $U_{bias} = -3.5 V$, соответственно. Подгонка наиболее узких пиков контурами Лорентца показана штриховыми линиями. Значения FWHM для лорентцевских контуров указаны у каждого пика.

Глава 3

Физический механизм формирования резонансов

Как было упомянуто во введении (см. стр. 26), LO фононные резонансы, наблюдаемые в образцах с низкой эффективностью PL, были приписаны быстрой релаксации носителей с испусканием LO фононов [42]. Однако, вследствие случайной природы и величины безызлучательных потерь в этих образцах, проверить механизм образования резонансов было невозможно. Как было показано в работах [15,16], описанный в предыдущей главе метод управления безызлучательными потерями, использующий внешнее электрическое поле, позволяет не только качественно, но и количественно проанализировать механизм образования резонансов.

В общем случае к образованию резонансов в спектрах PL могут приводить несколько процессов — резонансное комбинационное рассеяние, экситон-фононный переход в излучении (рекомбинация электрона и дырки с одновременным испусканием фонона) и поглощении (рождение e - h -пары и фонона) и, наконец, фононно-индуцированная релаксация при наличии безызлучательных потерь.

Резонансное комбинационное рассеяние, при котором падающий лазерный свет находится в резонансе с поглощающим переходом (резонанс по входу), имеет достаточно низкую эффективность по сравнению с другими перечисленными процессами. Хорошим примером могут служить результаты исследования гетероструктуры с квантовыми точками InP, приведенные в работе Sirenko и др. [65]. Чтобы получить измеримый сигнал комбинационного рассеяния, авторы использовали возбуждение вдоль слоя квантовых точек.

Этот факт сам по себе достаточен, чтобы утверждать, что представленные на рисунках 9-13 данные не могут быть объяснены резонансным комбинационным рассеянием света. Однако, помимо этого можно привести еще целый ряд аргументов. В частности, резонансным комбинационным рассеянием не могут быть объяснены наблюдаемая зависимость интенсивности фононных резонансов от приложенного электрического смещения (см. рис. 9,10 и 12), а также тот факт, что отношение интенсивностей 1LO и 2LO резонансов, измеренное как функция энергии возбуждения, хорошо повторяет контур полосы PL (см. рис. 11). Этот вывод дополнительно подкрепляется конечным временем затухания излучения на частоте LO резонансов, составляющем десятки и сотни пикосекунд (для комбинационного рассеяния это время составляет единицы или доли пикосекунд [66]), а также сильной температурной зависимостью интенсивности резонансов, обсуждаемой ниже.

Комбинационное рассеяние с двойным резонансом (по входу и выходу), когда падающий и рассеянный свет находятся в резонансе с оптическими переходами в квантовой точке, неотличимо от фотолюминесценции.

Рекомбинация электрона и дырки с одновременным испусканием фонона также может быть исключена из рассмотрения, поскольку электрон-фононное взаимодействие является слабым в этих структурах и в состоянии порождать лишь слабые фононные повторения [67,68].

Фононные резонансы в спектре могли бы быть обусловлены экситон-фононным переходом в поглощении, когда поглощаемый фотон рождает электрон и дырку в их основных состояниях и фонон. Вероятность этого процесса равна вероятности экситон-фононного перехода в излучении и поэтому также мала. Экситон-фононное поглощение в $\text{In}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{As}$ квантовых точках наблюдалось Findeis *et al.* [69]. Здесь следует отметить интересный частный случай, когда переход с рождением фонона близок по энергии к бесфононному переходу в одно из возбужденных состояний e - h -пары. Вероятность экситон-фононного перехода при этом может значительно увеличиться за счет “заимствования” вероятности у бесфононного перехода. Этот вопрос подробно обсуждается в работах [57,70]. В случае полного совпадения энергий фононного и бесфононного переходов бесфононный переход полностью доминирует¹, и происходит рождение e - h -пары в возбужденном состоянии с последующей ее релаксацией, рассматриваемой в следующем разделе.

¹Точнее говоря, в этом случае возникает связанная система e - h -пара + фонон, динамика которой рассматривалась в нескольких работах [12,51]. При распаде когерентного состояния этой системы можно говорить о реальном рождении e - h -пары в возбужденном состоянии, т.е. о бесфононном переходе, либо о рождении фонона и пары в основном состоянии, т.е. об электрон-фононном состоянии. В полупроводниках АЗВ5 бесфононный переход доминирует.

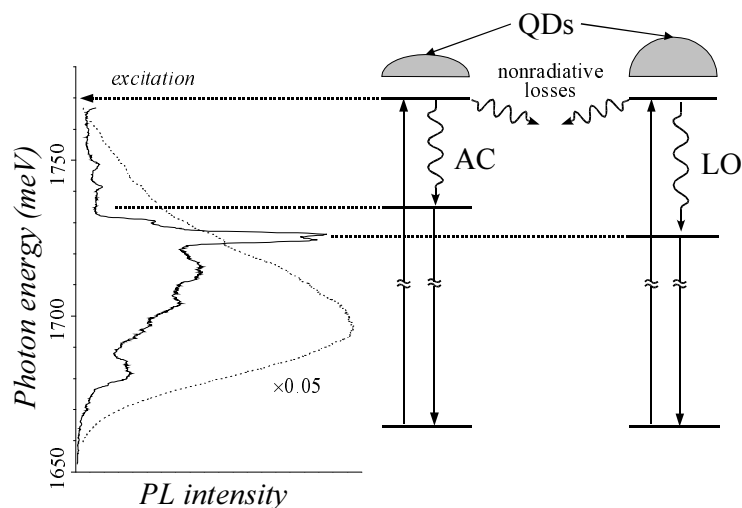


Рис. 14: Появление фоновых резонансов вследствие конкуренции между релаксацией носителей и безызлучательными потерями. Детали описаны в тексте.

1 Фононно-индуцированная релаксация носителей

Из всего сказанного ясно, что главным процессом, приводящим к фоновым резонансам, является фононно-индуцированная релаксация горячих носителей при наличии безызлучательных потерь. Механизм появления фоновых резонансов в этом процессе подробно обсуждался в работе [42] и заключается в следующем [см. рис. 14]. Квазирезонансное возбуждение порождает электроны и дырки в возбужденных состояниях. Квантовые точки в ансамбле имеют слегка различные размеры и форму, поэтому расстояние между энергетическими уровнями, ΔE , имеет некоторый разброс. Энергия ΔE может совпадать с энергией LO фонона, E_{LO} , в некотором подмножестве квантовых точек. Релаксация носителей в этих точках должна быть быстрой вследствие высокой эффективности процесса с испусканием LO фонона. Релаксация в остальных квантовых точках должна происходить с рождением акустических фононов, т.е. с участием гораздо более медленного процесса.

Предположим, что имеется некоторый канал безызлучательных потерь

возбуждения, приводящий к эффективному уходу возбужденных электрона или дырки из квантовой точки до того, как они успеют релаксировать с рождением акустического фонона на нижайшее состояние. Тогда фотолюминесценция будет подавлена во всех спектральных точках, за исключением тех, где она “спасена” быстрой релаксацией с рождением LO фонона. Именно в этом случае в интегрированном по времени спектре PL должен наблюдаться узкий пик, сдвинутый от возбуждающей линии на энергию LO фонона. Однако, если нет никаких заметных безызлучательных потерь, электроны и дырки в любой квантовой точке в конце концов релаксируют на нижайший уровень и рекомбинируют. В этом случае спектр PL должен воспроизводить энергетическое распределение нижайших оптических переходов, которое обычно имеет гладкую колоколообразную форму. Поведение спектров, представленных на рисунках 9-12, соответствует этому сценарию.

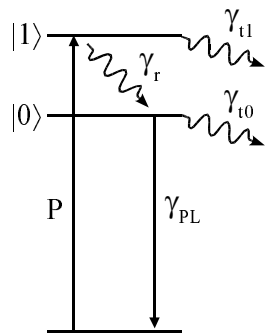


Рис. 15. Упрощенная модель процессов, приводящих к фоновым резонансам в спектре PL. Вертикальная стрелка P обозначает процесс фоторождения e - h -пары со скоростью P в возбужденном состоянии $|1\rangle$. e - h -пара релаксирует на излучательный уровень $|0\rangle$ со скоростью γ_r и рекомбинирует со скоростью γ_{PL} . Конкурирующими процессами являются безызлучательные потери e - h -пары из состояний $|1\rangle$ и $|0\rangle$ со скоростями γ_{t1} и γ_{t0} , соответственно, вследствие туннелирования носителей из квантовой точки.

Чтобы иллюстрировать сказанное, рассмотрим простую трехуровневую систему для e - h -пары, показанную на рис. 15. Квазирезонансное возбуждение создает e - h -пару на возбужденном уровне, обозначенном $|1\rangle$. Скорость рождения пары обозначена P . Предполагается, что скорость накачки достаточно низка, так что не более одной e - h -пары может быть найдено в квантовой точке в любой момент времени. Ситуация сильной накачки будет обсуждаться позже в главе 6. Основным процессом релаксации горячих носителей на их основные состояния является в этом случае релаксация с испусканием фононов. Горячая e - h -пара релаксирует со скоростью $\gamma_r = \gamma(\Delta E)$, на излучательный уровень $|0\rangle$ и затем рекомбинирует со скоростью γ_{PL} . Оба этих процесса конкурируют с процессами безызлучательных потерь вследствие туннелирования носителей из квантовой точки. Скорость безызлучательных потерь из состояний $|1\rangle$ и $|0\rangle$ обозначена γ_{t1} и γ_{t0} , соответственно.

Динамика населенностей n_1 и n_0 уровней $|1\rangle$ и $|0\rangle$, соответственно, опи-

сывается в рамках рассматриваемой модели следующими уравнениями:

$$\begin{aligned}\frac{dn_1}{dt} &= P - (\gamma_f + \gamma_{1t})n_1, \\ \frac{dn_0}{dt} &= \gamma_f n_1 - (\gamma_{PL} + \gamma_{0t})n_0.\end{aligned}\quad (3.1)$$

В случае непрерывного возбуждения ($P = const$), стационарное решение уравнений (3.1) дает выражение для зависимости населенности излучательного состояния $|0\rangle$ от электрического смещения. Это позволяет получить выражение для зависимости интенсивности PL, $I_{PL} = \gamma_{PL} n_0$, от смещения:

$$I_{PL}(\Delta E) = NP \frac{1}{[1 + \gamma_{1t}/\gamma_f(\Delta E)]} \frac{1}{[1 + \gamma_{0t}/\gamma_{PL}]}. \quad (3.2)$$

где N - число квантовых точек, способных излучать свет на данной длине волны при заданном возбуждении; ΔE — энергетический зазор между уровнями $|1\rangle$ и $|0\rangle$.

Если безызлучательные потери отсутствуют, т.е. $\gamma_{1t} = 0$ и $\gamma_{0t} = 0$, то $I_{PL} = NP$. Это означает, что интенсивность PL не зависит от скорости релаксации. В другом крайнем случае, когда безызлучательные потери велики, т.е. $\gamma_{1t} \gg \gamma_f$ и $\gamma_{0t} \gg \gamma_{PL}$,

$$I_{PL}(\Delta E) = NP \frac{\gamma_f(\Delta E)}{\gamma_{1t}} \cdot \frac{\gamma_{PL}}{\gamma_{0t}}. \quad (3.3)$$

Уравнение (3.3) описывает основные закономерности поведения спектров PL в сильном электрическом поле. Последний член в уравнении (3.3), γ_{PL}/γ_{0t} , описывает тушение PL вследствие безызлучательной потери возбуждения из излучательного состояния $|0\rangle$. Предполагается, что это тушение не зависит от скорости релаксации и поэтому является одним и тем же для всей полосы PL¹.

Первая дробь $\gamma_f(\Delta E)/\gamma_{1t}$ описывает селективное подавление PL. В случае медленной релаксации с испусканием акустических фононов это отношение меньше, и следовательно тушение PL больше, чем в случае быстрой релаксации с испусканием LO фононов. Таким образом, спектр PL определяется

¹Тем самым мы пренебрегаем зависимостью скоростей излучательной рекомбинации и безызлучательных потерь от размера квантовой точки, предполагая, что $\gamma_{PL} \approx const$ и $\gamma_{0t} \approx const$ в пределах полосы PL. Отметим, что, хотя эти скорости могут зависеть от размера точки и, соответственно, от энергии конечного состояния e - h -пары, они никак не зависят от длины волны возбуждения. Поэтому учет энергетической зависимости этих скоростей не помогает объяснить поведение особенностей спектра,двигающихся вместе с линией возбуждения (см. рис. 11).

спектральной зависимостью скорости релаксации $\gamma_r(\Delta E)$. Другими словами, спектр PL квантовых точек с большими излучательными потерями отражает спектр скоростей релаксации. В каком-то смысле, процесс, приводящий к безызлучательным потерям формирует временные ворота для сигнала PL, что и позволяет исследовать быстротекающий процесс релаксации в стационарных условиях.

2 Модель селективного тушения фотолюминесценции

Для количественного описания подавления PL в электрическом поле необходима более детальная модель. Она схематически показана на рис. 16. В модели предполагается, что квазирезонансное возбуждение генерирует электрон и дырку на возбужденных энергетических уровнях $|1e\rangle$ и $|1h\rangle$, соответственно. Во введении мы уже говорили, что электрон и дырка релаксируют как связанная пара. Фактически это означает, что они релаксируют с одной и той же скоростью γ_r . С другой стороны при анализе безызлучательных потерь, электрон и дырка должны рассматриваться как отдельные частицы, поскольку они могут уходить из квантовой точки по отдельности (см. рис. 16). Поэтому скорость безызлучательных потерь определяется суммой скоростей процесса ухода для каждой из частиц.

Релаксационный процесс конкурирует с процессами безызлучательных потерь. Предполагается, что внешнее электрическое поле активирует процесс безызлучательных потерь возбуждения, который заключается в туннелировании фоторожденных носителей из квантовой точки в барьерный или смачивающий слой. Эффективность туннелирования определяется глубиной потенциальной ямы для носителей в квантовой точке и их эффективной массой. Для дырок потенциальная яма обычно существенно меньше, чем для электронов. В частности, в случае квантовых точек InP считается, что дырки слабо локализованы в точках, а возможно даже локализованы в окружающем материале [59, 60]. Реальный профиль потенциала для носителей может быть достаточно сложным вследствие упругих деформаций или флуктуаций состава материала [71]. Тем не менее мы будем предполагать для простоты, что потенциальный барьер для носителей является прямоугольным, а в электрическом поле он приобретает треугольную форму, как показано на рис. 16.

В полуклассическом подходе скорость туннелирования, $\gamma_i(U)$, из состояния $|i\rangle$ через треугольный барьер дается выражением [72]

$$\gamma_i(U) = \gamma_i^0 e^{-U_i/U}, \quad (3.4)$$

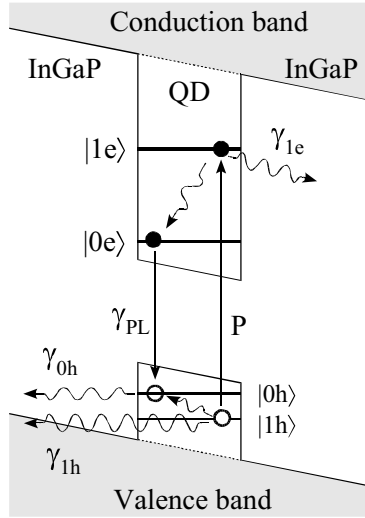


Рис. 16. Модель тушения PL в электрическом поле. Рассматриваются только по два электронных состояния для электрона ($|1e\rangle$ и $|0e\rangle$) и дырки ($|1h\rangle$ и $|0h\rangle$). Вертикальные стрелки, помеченные P и γ_{PL} , обозначают накачку и излучательную рекомбинацию, соответственно. Релаксация горячих носителей на их основные состояния показана волнистыми стрелками. Волнистые стрелки, помеченные γ_{1h} , γ_{0h} , и γ_{1e} показывают туннелирование дырки из возбужденного и основного состояний и электрона из возбужденного состояния, соответственно.

где

$$U_i = (4/3e\hbar)\sqrt{2m^*E_i^{3/2}}d, \quad (3.5)$$

m^* - эффективная масса носителя, E_i - глубина потенциальной ямы для носителя в состоянии $|i\rangle$, d - эффективная толщина непроводящего слоя гетероструктуры, к которому прикладывается внешнее напряжение ($d \approx 0.5 \mu$). Для простоты мы пренебрегаем зависимостью E_i от U .

Потенциальная яма для электронов в квантовых точках InP имеет глубину порядка 200 meV, что препятствует туннелированию электронов при небольших смещениях. Однако электроны могут туннелировать на глубокие уровни, имеющиеся в окрестности квантовых точек даже в высококачественных гетероструктурах [53, 73, 74]. Теоретический анализ, излагаемый ниже (см. следующую главу), показывает, что туннелирование электронов из возбужденного состояния $|1e\rangle$ оказывает влияние на PL квантовых точек InP при $U_{bias} < -1$ V. Для упрощения анализа скорость этого процесса, $\gamma_e(U)$, мы также будем описывать выражением (3.4). Кроме того, мы пренебрежем изменением скорости релаксации носителей и вероятностей оптических переходов в электрическом поле, возможными эффектами встроенного поля [73], а также возможным собственным дипольным моментом квантовых точек [71]. Как будет показано далее, все эти эффекты влияют на PL квантовых точек много меньше, чем туннелирование носителей.

Поведение PL в электрическом поле может быть описано с помощью уравнения (3.2), в котором используются явные выражения для скорости туннелирования, из состояний $|1\rangle$ и $|0\rangle$, соответственно:

$$\begin{aligned}\gamma_{1r}(U) &= \gamma_{1h}(U) + \gamma_{1e}(U), \\ \gamma_{0r}(U) &= \gamma_{0h}(U).\end{aligned}\quad (3.6)$$

В соответствии со сказанным выше, мы здесь пренебрегли туннелированием электронов из основного состояния. Скорости туннелирования носителей, входящие в эту формулу, определяются с помощью выражения (3.4).

На рис. 17 показано поведение интенсивности PL от напряжения для образца с квантовыми точками InP. Приведены зависимости PL в области LO резонанса и в соседней спектральной точке, помеченной 2AC (см. вставку на рис. 17), которая по величине Стоксового сдвига попадает в фоннную щель между акустическими и оптическими колебаниями. Люминесценция в этой точке может быть обусловлена только двухфононной релаксацией фоторожденных носителей. Интенсивности PL в этих спектральных точках, $I_{LO}(U)$ и $I_{2AC}(U)$, как функции приложенного напряжения моделировались функцией (3.2) с учетом выражений (3.4, 3.5 и 3.6). Отношение этих интенсивностей может служить мерой контраста спектральных особенностей при большом приложенном напряжении. Зависимость отношения I_{LO}/I_{2AC} (приведенная к единице при нулевом смещении) от напряжения так же показана на рис. 17. Для ее аппроксимации использовалось выражение

$$\frac{I_{LO}(U)}{I_{2AC}(U)} = \frac{(1 + \gamma_{1t}(U)/\gamma_{2AC})}{(1 + \gamma_{1t}(U)/\gamma_{LO})}, \quad (3.7)$$

которое следует непосредственно из выражения (3.2). Здесь γ_{LO} и γ_{2AC} - скорости релаксации с рождением LO и двух акустических фононов, соответственно; $\gamma_{1t}(U)$ описывается формулой 3.4. При этом для простоты предполагается, что скорость безызлучательных потерь из возбужденных состояний электронов и дырок слабо зависит от размеров квантовой точки.

Как видно из рисунка, вычисленные кривые достаточно хорошо воспроизводят экспериментальные значения. Таким образом рассмотренная модель, несмотря на ее простоту, в целом адекватно описывает поведение PL квантовых точек InP в зависимости от приложенного напряжения. Поэтому можно констатировать, что туннелирование носителей, в особенности дырок, из квантовых точек InP в барьерные слои InGaP является главным процессом, определяющим тушение PL в электрическом поле. Туннелирование электронов, как будет показано в следующем разделе, становится существенным при достаточно большом отрицательном электрическом смещении.

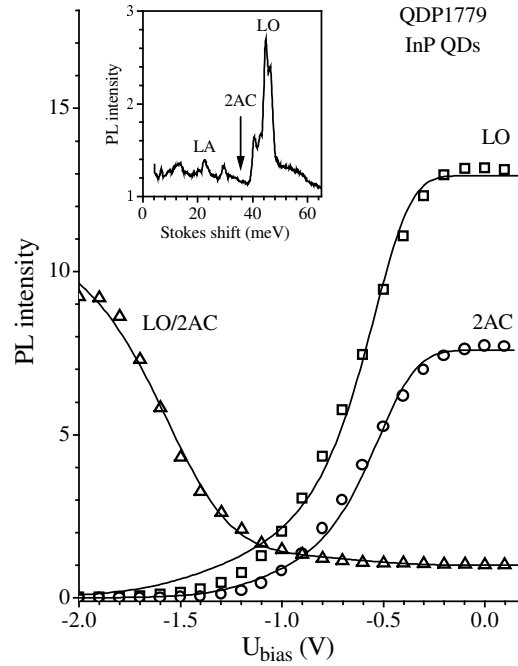


Рис. 17: Зависимость интенсивности PL от напряжения в LO (квадратики) и 2AC (кружочки) спектральных точках для образца с квантовыми точками InP. $E_{\text{exc}} = 1771$ meV. Сплошные кривые - подгонка выражением (3.2). Отношение интенсивностей PL в спектральных точках LO и 2AC показано треугольниками. Сплошная линия, проходящая через треугольники, является подгонкой выражением (3.7). Параметры подгонки для всех кривых следующие: $U_{1h} = 2$ V, $U_{0h} = 4$ V, $U_{1e} = 16$ V, $\gamma_{1e}^0/\gamma_{1h}^0 = 3.8 \times 10^4$, $\gamma_{0h}^0/\gamma_{PL} = 150$, $\gamma_{LO}/\gamma_{2AC} = 12$, и $\gamma_{1h}^0/\gamma_{LO} = 0.2$. Вставка: спектр PL при $U_{\text{bias}} = -1.5$ V. Спектральная точка 2AC отмечена стрелкой.

Из результатов подгонки зависимостей, представленных на рис. 17, можно определить значения потенциалов, входящих в выражения (3.2-3.6): $U_{1h} = 2$ V, $U_{0h} = 4$ V, и $U_{1e} = 16$ V. Подчеркнем снова, что они получены в предположении слабой зависимости скоростей туннелирования от размера квантовой точки. Эти значения позволяют оценить глубины потенциальных ям

для носителей с помощью выражения (3.5). Расчеты дают: $E_{0h} = 13$ meV, $E_{1h} = 9$ meV, и $E_{1e} = 65$ meV. При расчете были использованы значения эффективных масс тяжелой дырки, $m_{hh}^* = 0.65m_0$, и электрона, $m_e^* = 0.08m_0$, в кристалле InP [75], где m_0 - масса электрона. Полученные результаты показывают, что потенциальная яма для дырок в квантовых точках InP действительно имеет малую, но конечную глубину, т.е. дырки локализованы внутри точек. Этот вывод дополнительно подтверждается высокой вероятностью оптических переходов в квантовых точках InP, о чем будет сказано дальше (см. главу 4, стр. 63).

Аккуратность определения значений E_{0h} и E_{1h} ограничена многими упрощениями, использованными в модели. Мы оцениваем погрешность этих значений в 50% путем анализа всего набора экспериментальных данных, а также путем сравнения результатов, полученных в различных модификациях описанной модели. Следует подчеркнуть, что реальная погрешность может быть определена только путем независимого определения глубин потенциальных ям каким-либо иным, независимым методом.

Аналогичным образом могут быть проанализированы спектры PL для квантовых точек InGaAs, представленные на рис. 12. Зависимость интенсивности резонансов LO₁ и LA от напряжения показана на рис. 18. Обе зависимости хорошо описываются выражением:

$$I_{PL}(U) = \frac{P}{(1 + \gamma_{ot}(U)/\gamma_{PL})}, \quad (3.8)$$

в котором учитывается только туннелирование носителей из основного состояния e - h -пары $|0\rangle$. Это означает, что скорость туннелирования из возбужденного состояния пары $|1\rangle$ при напряжениях, использованных в эксперименте, мала по сравнению со скоростью релаксации носителей с испусканием LO₁ и LA фононов. Об этом свидетельствует также относительно небольшой контраст особенностей в спектрах PL, представленных на рис. 12, по сравнению с контрастом в спектрах квантовых точек InP (см. рис. 9). Если предположить, что за тушение PL ответственно туннелирование дырок, то можно оценить глубину локализации нижайшего дырочного состояния, $E_{0h} = 70$ meV. Здесь использована эффективная масса тяжелой дырки $m_{hh}^* = 0.43m_0$. К сожалению, имеющиеся экспериментальные данные не позволяют однозначно определить, какие именно носители (электроны или дырки) преимущественно туннелируют из квантовой точки. В случае туннелирования электрона, аналогичная оценка с использованием эффективной массы электрона, $m_e^* = 0.05m_0$, приводит к значению энергии локализации нижайшего электронного состояния $E_{0e} = 140$ meV. Оба значения хорошо согласуются со значениями, типично

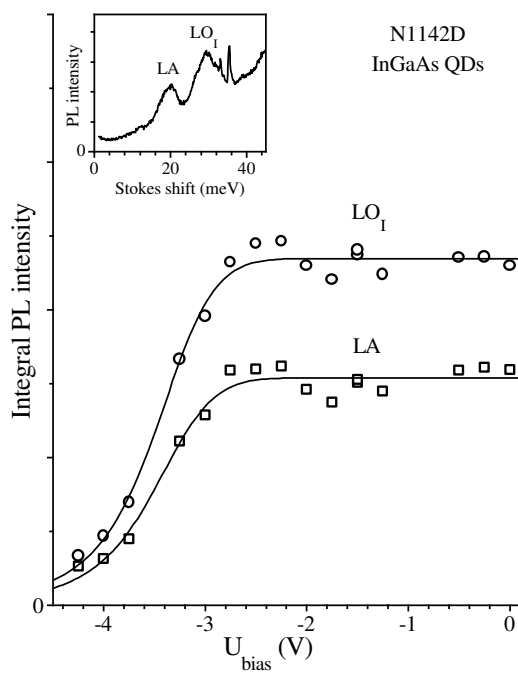


Рис. 18: Зависимость интенсивности PL от напряжения для LO_1 (кружки) и LA (треугольники) спектральных точек для образца с квантовыми точками InGaAs. Данные получены из спектров, приведенных на рис. 12. Сплошные кривые получены подгонкой по формуле (3.8). Значения подгоночных параметров: $U_0 = 40$ V и $\gamma_0^0/\gamma_{PL} = 9 \times 10^4$. Вставка: спектр PL при $U_{bias} = -3$ V.

используемыми для квантовых точек InGaAs [6], что и не позволяет определить роль каждого процесса по отдельности.

Глава 4

Кинетика фотолюминесценции

Измерения кинетики PL (зависимости интенсивности PL от времени) позволяет изучать временную эволюцию населенности, n_0 , излучательного состояния $e-h$ -пары. В случае отсутствия эффективных каналов безызлучательных потерь, основной (излучательный) уровень $e-h$ -пары опустошается только за счет рекомбинации электрона и дырки. В квантовых точках характерное время этого процесса порядка нескольких сотен пикосекунд. Заселение излучательного уровня происходит за счет релаксации $e-h$ -пары из возбужденных состояний с помощью различных процессов, характеризующихся существенно различными временами. Наиболее медленным процессом является релаксация с испусканием акустических фононов, происходящая за время порядка 100 ps. Релаксационные процессы с участием LO фононов, а также Оже-подобные процессы, характеризуются намного более короткими временами порядка единиц или долей пикосекунд. Таким образом, заселенность состояний квантовой точки может изменяться очень быстро, и для изучения ее динамики необходимо высокое временное разрешение. Ниже будут обсуждаться экспериментальные данные, полученные с временным разрешением в 6 ps с помощью метода, описанного в разделе 2. Этого временного разрешения достаточно для разделения вкладов различных процессов и детального исследования релаксации с участием акустических фононов.

На рисунке 19 представлена кинетика люминесценции квантовых точек InP, измеренная при различных напряжениях в двух спектральных точках, сдвинутых от возбуждающей линии на 45 meV (рис. 19(a)) и 35 meV

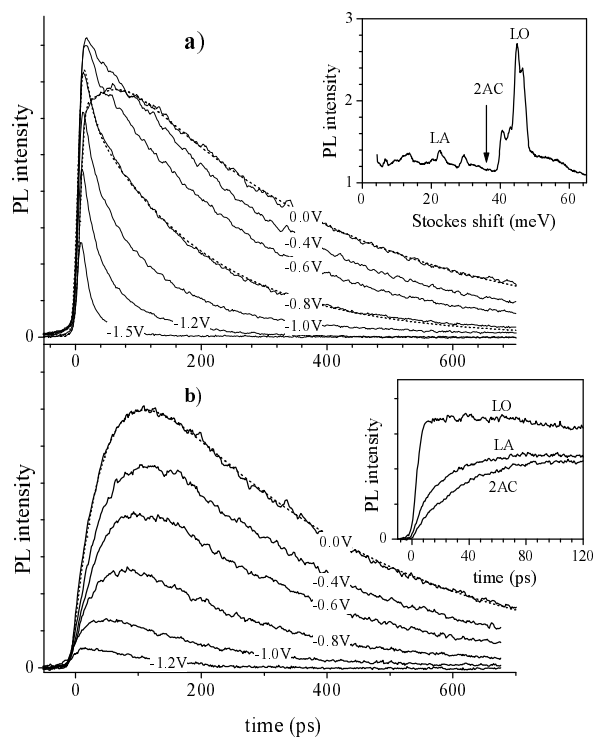


Рис. 19: Кинетика PL квантовых точек InP при различных напряжениях для спектральных точек LO (а) и 2AC (б), отмеченных на верхней вставке. Примеры подгонки кинетики PL функциями 4.1 – 4.3 показаны пунктирными линиями. Для учета конечного временного разрешения установки подгоночные кривые свернуты с функцией Гаусса с FWHM, равной 6 ps. $E_{\text{exc}} = 1771$ meV. Верхняя вставка: спектр PL при $U_{\text{bias}} = -1.5$ V. Нижняя вставка: нарастающая часть импульса PL при нулевом напряжении для нескольких спектральных точек, отмеченных на верхней вставке.

(рис. 19(b)). Первая точка соответствует релаксации фоторожденной e - h -пары с испусканием одного LO фонона, а вторая – двухфононной релаксации с испусканием акустических фононов, поскольку сдвиг в 35 meV соответствует энергетической щели между акустическими и оптическими фононами в кри-

сталле InP. Как видно из рисунка, в отсутствие напряжения импульс PL имеет быструю нарастающую часть и достаточно медленный спад. Время нарастания импульса различно для различных спектральных точек (см. вставку на рис. 19(b)). Оно меньше временного разрешения установки для LO резонанса и заметно больше в остальных спектральных точках. При наличии отрицательного смещения PL затухает быстрее, и амплитуда сигнала падает.

Временная эволюция интенсивности PL может быть описана уравнением, которое следует из решения (3.1). В предположении, что импульс возбуждения короче, чем любые другие процессы в системе, т.е. $P = P_0 \delta(t)$, интенсивность PL, $I_{PL}(t) = \gamma_{PL} n_0$, описывается выражением:

$$I_{PL}(t) = I_0 \left(e^{-(\gamma_{PL} + \gamma_{0t})t} - e^{-(\gamma + \gamma_{it})t} \right), \quad (4.1)$$

где

$$I_0 = \gamma P_0 / [(\gamma - \gamma_{PL}) + (\gamma_{it} - \gamma_{0t})].$$

Два экспоненциальных члена в выражении (4.1) описывают соответственно затухание и нарастание импульса PL.

Функция $I_{PL}(t)$, определяемая выражением (4.1), хорошо описывает кинетику PL для акустических резонансов. Пример подгонки приведен на рис. 19(b). Кинетика PL для LO резонанса, однако, является более сложной. В отсутствие напряжения наблюдается две компоненты нарастания PL — быстрая и медленная [см. рис. 19(a), кривая при $U=0.0$ V]. Кинетика PL в этом случае хорошо описывается функцией:

$$I_{LO}(t) = I_0 \left(e^{-(\gamma_{PL} + \gamma_{0t})t} - [\alpha e^{-\gamma_{LO}t} + (1 - \alpha) e^{-\gamma_{act}t}] e^{-\gamma_{it}t} \right). \quad (4.2)$$

Быстрая компонента нарастания PL описывает релаксацию с испусканием LO фононов в некоторой доли квантовых точек α , а медленная компонента вероятно связана с многоступенчатой (каскадной) релаксацией носителей с испусканием акустических фононов в оставшейся доли точек $(1 - \alpha)$.

При приложении достаточного большого отрицательного смещения медленная компонента нарастания PL, наблюдавшаяся для LO резонанса, исчезает (см. рис. 19(a), $U=-0.8$ V). Это связано с туннелированием носителей из возбужденного состояния, которое становится намного эффективнее медленной фононной релаксации. В этом случае вклад в сигнал PL дают только точки, в которых происходит быстрая релаксация носителей на излучательный уровень.

В этих условиях в затухании PL проявляются две компоненты с заметно различающимися временами [см. рис. 19(a)]. Одна из компонент имеет характерное время порядка 100–200 ps, которая уменьшается с увеличением

отрицательного смещения. Это обусловлено конкуренцией двух процессов — излучательной рекомбинацией носителей на нижайшем энергетическом уровне и их туннелированием с этого уровня. Другая, быстрая компонента, не зависит от приложенного смещения и имеет время, характерное для релаксации носителей с участием акустического фонона. Эта компонента вероятно обусловлена рекомбинацией “горячих” носителей в некоторой части “больших” квантовых точек. В таких точках носители в процессе каскадной релаксации оказываются на промежуточных энергетических уровнях, оптический переход между которыми может попадать в спектральный диапазон, в котором детектируется PL. Дальнейшая релаксация носителей на нижайшие уровни энергии будет приводить к быстрому затуханию PL “больших” квантовых точек на детектируемой длине волны. Для рассмотренных процессов кинетика PL описывается выражением:

$$I_{LO}(t) = I_0 \left([\beta e^{-\gamma_{ac}t} + (1 - \beta)e^{-\gamma_{PL}t}] e^{-\gamma_{0t}} - e^{-(\gamma_{LO} + \gamma_{1t})t} \right), \quad (4.3)$$

где β - доля “больших” квантовых точек.

Хорошее согласие расчетов импульсов PL по формулам (4.1) — (4.3) с экспериментом позволяет определить зависимости времен нарастания, $\tau_r(U)$, и затухания, $\tau_{PL}(U)$, люминесценции от приложенного напряжения. На рис. 20 показаны зависимости $\tau_{PL}(U)$ для LO резонанса и $\tau_r(U)$ для 2АС спектральной точки. Согласно выражениям (4.1) – (4.3), их поведение должно описываться функциями:

$$\tau_{PL}(U) = \frac{\tau_{PL}}{1 + \tau_{PL}\gamma_{0t}}, \quad \tau_r(U) = \frac{\tau_r}{1 + \tau_r\gamma_{1t}}. \quad (4.4)$$

Представленные на рис. 20 экспериментальные данные подогнаны этими функциями, в которых скорости туннелирования γ_{0t} и γ_{1t} определялись, соответственно, выражениями (3.4) и (3.5). При этом туннелирование носителей из возбужденного состояния e - h -пары описывалось эффективной скоростью γ_{1t} , в отличие от более сложной модели, рассмотренной в предыдущем разделе и учитывающей туннелирование электрона и дырки по-отдельности. Это связано со значительной погрешностью анализируемых данных, обусловленной как погрешностью подгонки кинетики PL, так и ограниченным временным разрешением. При подгонке данных, приведенных на рис. 20, использовано значение $U_0 = 4$ V, определенное выше (см. раздел 2), а параметр U_1 использовался в качестве свободного. Его значение, $U_1 = 5.5$ V, определенное в результате подгонки, оказалось несколько выше, чем значение U_0 , что свидетельствует, в соответствии с обсуждением, проведенном в предыдущем

разделе, о заметной роли процесса туннелирования электронов из возбужденных состояний при достаточно большом отрицательном смещении.

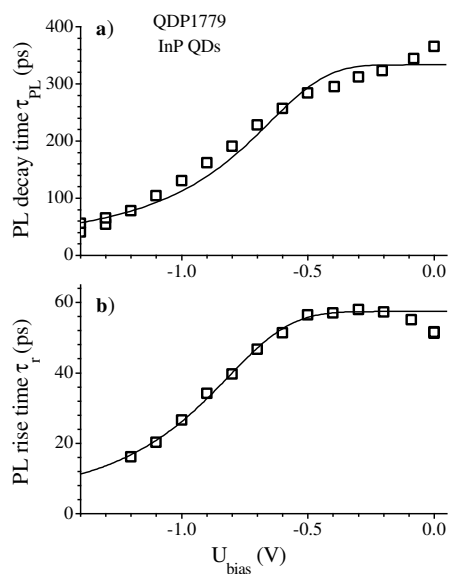


Рис. 20. Зависимость от смещения времени затухания PL, $\tau_{\text{PL}}(U)$, (a) и времени нарастания PL, $\tau_r(U)$, (b). Открытые квадратики представляют данные, полученные подгонкой импульсов PL. Подгонка данных функциями 4.4 показана сплошными линиями. Значения подгоночных параметров следующие: (a) $\tau_{\text{PL}} = 330$ ps, $\gamma_{\text{tr}}^0 = 0.2$ ps $^{-1}$, и $U_0 = 4$ V; (b) $\tau_r = 58$ ps, $\gamma_{\text{tr}}^0 = 2.5$ ps $^{-1}$, и $U_1 = 5.5$ V.

Как видно из рис. 20, кривые подгонки хорошо воспроизводят общее поведение времен нарастания и затухания PL. Время затухания PL при малых значениях приложенного напряжения варьируется около 300 ps. Эксперименты показывают, что это время, а также интенсивность PL квантовых точек, практически не зависят от температуры образца вплоть до нескольких десятков К. Все это является свидетельством того, что затухание PL определяется в основном излучательной рекомбинацией e - h -пар, т.е. безызлучательные потери возбуждения при малых напряжениях пренебрежимо малы. Гладкая форма полосы PL квантовых точек, наблюдаемая при любых энергиях возбуждения (см. рис. 8), также говорит в пользу этого вывода. Полученное значение τ_{PL} хорошо согласуется с модельными вычислениями излучательного времени жизни для квантовых точек в форме диска [76]. Таким образом можно говорить о достаточно высокой вероятности оптических переходов в квантовых точках InP.

Время нарастания PL в 2АС спектральной точке составляет около 60 ps при малых приложенных напряжениях. Аналогичные измерения кинетики для акустических резонансов, например в области LA-фононного пика, дают

приблизительно вдвое более короткие времена нарастания PL. Время нарастания PL на LO резонансе короче временного разрешения установки $\tau = 6$ ps. Нижний предел этого времени может быть получен из анализа полуширины (FWHM) отдельных пиков LO резонансов в предположении, что эта полуширина целиком определяется релаксационным процессом. Полуширина в 1.2 meV, измеренная для квантовых точек InP (см. рис. 13), соответствует времени релаксации 0.6 ps. Соответствующее значение для квантовых точек InGaAs около 1.5 ps.

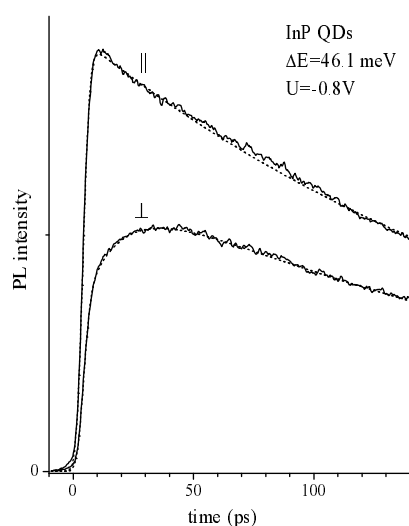


Рис. 21. Кинетика PL квантовых точек InP на LO резонансе в двух линейных поляризациях, которые параллельны (\parallel) и перпендикулярны (\perp) поляризации возбуждающего света. Пунктирные линии являются подгонками по формулам (4.1) – (4.3).

Следует подчеркнуть, что кинетика PL зависит не только от релаксации носителей, но также от их спиновой динамики. Это иллюстрируется на рис. 21, где представлена кинетика PL в двух линейных поляризациях, параллельной и перпендикулярной поляризации возбуждения. Видно, что нарастание PL в ортогональной поляризации медленнее, чем в параллельной. Интересные вопросы, касающиеся спиновой динамики, ответственной за этот эффект, находятся за пределами данной работы. Чтобы минимизировать влияние спиновой динамики, все данные по люминесценции, представленные здесь, были получены в линейной поляризации, параллельной поляризации возбуждения. Задержка PL в ортогональной поляризации, связанная со спиновой динамикой возбужденных носителей, составляет около 30 ps для квантовых точек InP [77].

Глава 5

Акустические фононные резонансы

Как было упомянуто во введении, теория предсказывает, что релаксация с рождением акустических фононов должна быть неэффективной [21–23]. Однако обсуждавшиеся выше спектры PL образцов во внешнем электрическом поле, а также кинетика PL, напротив демонстрируют, что релаксация носителей с участием высокочастотных акустических фононов является весьма эффективной. Чтобы сделать противоречие с теоретическим предсказанием более наглядным, спектры PL, представленные на рис. 11, показаны снова как функция Стоксова сдвига на рис. 22. Видно, что акустические фононные резонансы хорошо видны не только между лазерной линией и LO резонансом, но также между 1LO и 2LO резонансами. Можно наблюдать резонансы, сдвинутые от лазерной линии или от 1LO резонанса на энергию, соответствующую высокочастотным TA и LA фононам кристалла InP, а также LA фононам барьерного слоя InGaP. Для квантовых точек InGaAs аналогичные резонансы можно видеть на рис. 12.

Как было показано в работе [15], спектр фононных резонансов отражает спектр фононной плотности объемного кристалла. При этом акустические фононы, формирующие пики фононной плотности в объемном кристалле, характеризуются большим волновым вектором. Другими словами их волновая функция имеет малый период пространственных осцилляций, равный всего удвоенной постоянной кристаллической решетки для фононов, принадлежащих поверхности зоны Бриллюэна. Предполагается, что взаимодействие таких фононов с e - h -парами должно быть пренебрежимо малым вследствие

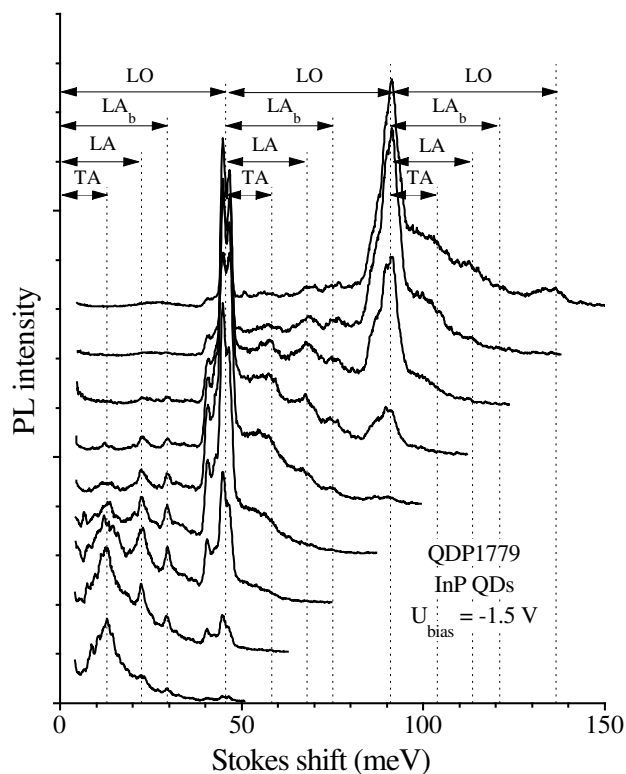


Рис. 22: Увеличенные по амплитуде спектры PL из рис. 11, показанные как функция Стоксового сдвига. $U_{\text{bias}} = -1.5 \text{ V}$. Для наглядности спектры сдвинуты по вертикальной оси. Аналогичные фоновые пики в различных спектрах отмечены вертикальными линиями. Стрелки, помеченные TA и т.д. показывают энергетический сдвиг акустических резонансов от лазерной линии или от 1LO и 2LO резонансов.

того, что огибающие волновых функций электрона и дырки в квантовой точке, как считается, являются плавными, т.е., в отличие от фононов, имеют большой период пространственных осцилляций порядка размеров квантовой точки. Фактически предполагается, что возмущение, создаваемое высокочастотными акустическими фононами, усредняется на периоде огибающих вол-

новых функций носителей. Однако спектры, приведенные на рисунках 12 и 22, дают убедительное доказательство того, что это не так — высокочастотные акустические фононы эффективно взаимодействуют с e - h -парами.

1 Кинетические данные

Кинетические данные также подтверждают эффективность релаксации носителей с участием акустических фононов. Как уже говорилось в предыдущем разделе, анализ кинетики PL позволяет определить абсолютные значения скоростей релаксации. Для исследуемых квантовых точек спектральные зависимости скоростей релаксации были получены путем измерения кинетики PL в различных спектральных точках, начиная с точки, расположенной непосредственно вблизи лазерной линии. При этом большое внимание уделялось подавлению паразитного сигнала, обусловленного рассеянием лазерного излучения на элементах установки и поверхности образца и особенного заметного в спектральных точках с малыми Стоксовыми сдвигами. Амплитуда остаточного сигнала, обусловленного этим рассеянием, измерялась с помощью эффекта тушения люминесценции в сильном электрическом поле, описанного выше (см. раздел 3). Для этого к образцу прикладывалось отрицательное напряжение, практически полностью подавляющее люминесценцию. Оставшийся сигнал считался паразитным и вычитался из данных, полученных при рабочих напряжениях. Для образца с квантовыми точками InP амплитуда этого сигнала составляла не более 5% от сигнала PL при Стоксовом сдвиге $\Delta E = 2.5$ meV и быстро падала с ростом Стоксового сдвига. В случае квантовых точек InGaAs, интенсивность PL и чувствительность установки были много меньше, поэтому наименьший стоксов сдвиг, при котором кинетика PL могла быть надежно измерена, составлял 8 meV. Для того, чтобы исключить Оже-процессы вследствие зарядки квантовых точек (см. следующий раздел), кинетика PL измерялась для образцов, на которые было подано некоторое отрицательное напряжение ($U_{bias} = -0.8$ V для образца с квантовыми точками InP и $U_{bias} = -2.0$ V для образца с квантовыми точками InGaAs).

В процессе анализа экспериментальных результатов с целью улучшения временного разрешения принималась во внимание аппаратная функция установки. Она описывалась контуром Гаусса, хорошо моделирующим лазерный импульс, реально измеренный на этой установке. Измеренный импульс PL подгонялся одним из выражений (4.1) — (4.3), которое сворачивалось с контуром Гаусса. Данная процедура позволила повысить временное разрешение

вплоть до 2 ps в случае квантовых точек InP и 8 ps в случае квантовых точек InGaAs.

Из анализа данных определялась средняя скорость нарастания импульса PL. Следует подчеркнуть, что эта скорость есть полная скорость *опустошения* возбужденного состояния. Помимо релаксации, она определяется также скоростями туннелирования носителей и излучательной рекомбинации *e-h*-пары в возбужденном состоянии. Эти скорости зависят от размера и формы квантовых точек, следовательно от абсолютного значения энергии носителей. Поэтому они не могут сильно зависеть от разности энергий возбужденного и основного состояний *e-h*-пары и, соответственно, не могут дать особенностей, связанных со спектром фононных состояний. Для напряжений, использованных в экспериментах, скорость туннелирования $\gamma_{\text{т}} \approx 1/300 \text{ ps}^{-1}$ для квантовых точек InP и пренебрежимо мала в случае квантовых точек InGaAs. Скорости излучательной рекомбинации имеют порядок 1 ps^{-1} . Эти значения малы по сравнению со скоростями релаксации и в дальнейшем не учитываются.

Измеренные скорости нарастания приведены как функции стоксового сдвига на рис. 23 для квантовых точек InP и на рис. 24 для квантовых точек InGaAs. Там же приведены примеры кинетики PL для отдельных спектральных точек.

Полученные спектральные зависимости скоростей релаксации ясно демонстрируют резонансные особенности в спектральных точках со Стоксовыми сдвигами, соответствующими энергиям высокочастотных ТА и LA фононов. Скорости релаксации с рождением ТА и LA фононов равны приблизительно $1/50 \text{ ps}^{-1}$ для квантовых точек InP и InGaAs. Релаксация носителей с испусканием двух акустических фононов (спектральная точка 2АС на рис. 23) происходит со скоростью порядка $1/100 \text{ ps}^{-1}$. Спектральная зависимость скорости релаксации качественно воспроизводит спектр PL, измеренный при достаточно большом отрицательном смещении (ср. с рис. 9).

На рисунках 23 и 24 видна еще одна интересная особенность в спектре скоростей релаксации, отмеченная FA и заключающаяся в резком увеличении скорости релаксации вблизи лазерной линии. Выше уже упоминалось (см. введение), что теория предсказывает увеличение эффективности взаимодействием носителей с низкочастотными LA фононами, длина волны которых равна диаметру квантовых точек [21]. Такие фононы соответствуют резонансным (стоячим) акустическим колебаниям в квантовых точках. Наблюдаемая FA-особенность обусловлена, скорее всего, взаимодействием именно с такими фононами и тем самым может служить подтверждением теоретического предсказания.

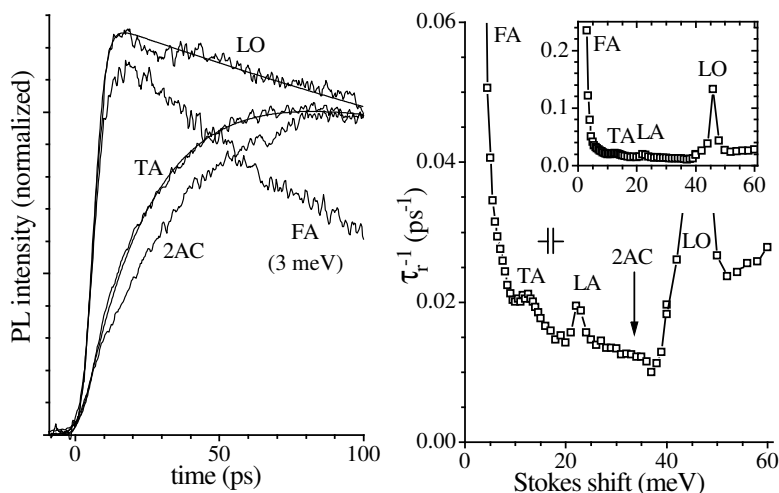


Рис. 23: Кинетика PL для отдельных спектральных точек (левый рисунок) и скорость нарастания PL, τ_r^{-1} , как функция Стоксова сдвига (правый рисунок) для образца с квантовыми точками InP. На вставке показан общий вид зависимости скорости релаксации от Стоксова сдвига. Символами “FA” и т. д. отмечены спектральные особенности, обсуждаемые в тексте. Спектральное разрешение порядка 1 мэВ.

В заключение следует отметить, что, согласно представленным данным, релаксация с участием фононов для любых расстояний между энергетическими уровнями является значительно более быстрой, чем излучательная рекомбинация носителей в возбужденных состояниях, имеющая приблизительно ту же скорость, что и рекомбинация с основного излучательного состояния.

2 Природа эффективного взаимодействия с акустическими фононами

В настоящее время невозможно предложить количественное описание взаимодействия e - h -пар с высокочастотными акустическими фононами. Однако можно указать несколько моментов, которые необходимо учитывать при построении будущей теории. Прежде всего не следует предполагать, что аку-

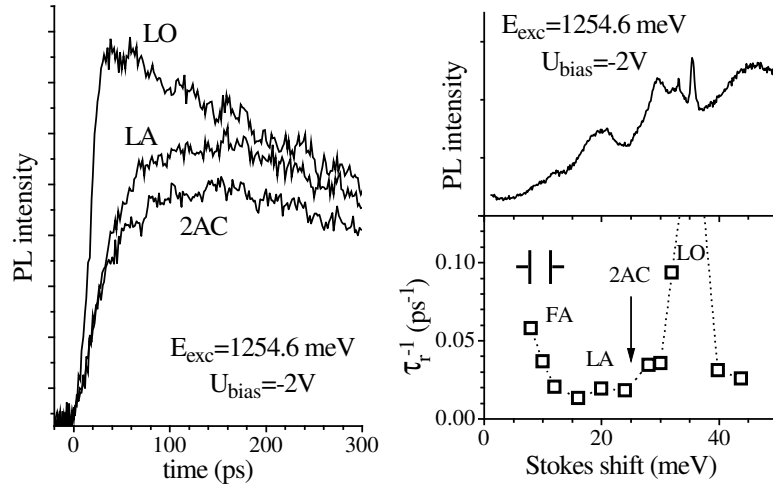


Рис. 24: Кинетика PL для отдельных спектральных точек (левый рисунок) и скорость нарастания PL, τ_r^{-1} , как функция Стоксова сдвига (нижняя кривая на правом рисунке) для образца с InGaAs квантовыми точками. Верхняя кривая на правом рисунке показывает спектр PL как функцию Стоксова сдвига при $U_{bias} = -2$ V.

стические фононы могут быть заметным образом локализованы в рассматриваемых квантовых точках, поскольку зоны акустических фононных состояний материала квантовых точек и барьерных слоев хорошо перекрываются, а упругие свойства этих материалов близки. В хорошем приближении акустические фононы можно рассматривать как свободно распространяющиеся через квантовую точку, и тем самым их можно характеризовать определенными волновыми векторами.

Высокочастотные акустические фононы характеризуются большим волновым вектором, лежащем вблизи или на поверхности зоны Бриллюэна. Вследствие закона сохранения волнового вектора эффективное взаимодействие носителей с такими фононами возможно только в случае, когда волновые функции носителей включают компоненты с таким же большим волновым вектором. В рамках общего квантово-механического подхода волновые функции состояний носителей в квантовой точке можно рассматривать как линейные комбинации волновых функций различных состояний в зоне Бриллюэна

объемного кристалла. Чтобы объяснить эффективное взаимодействие с высокочастотными акустическими фонами необходимо предположить, что эти линейные комбинации содержат значительный вклад от состояний с большим волновым вектором, например, состояний X и L долин.

Эффективное примешивание состояний с большим волновым вектором может быть качественно объяснено следующим образом. Энергетический сдвиг нижайшего электронного состояния в квантовых точках InP и InGaAs вследствие эффекта размерного квантования составляет несколько сот meV . Эта величина сравнима с энергетическими зазорами между минимумами в Γ и X, L долинах в этих материалах [75]. Следует также принять во внимание, что эффективная масса электрона для состояний вблизи границы зоны Бриллюэна существенно больше, чем в центре зоны, и поэтому обусловленный конфайнментом энергетический сдвиг этих состояний существенно меньше, чем в точке Γ . В результате энергетический зазор между состояниями в Γ и X, L долинах уменьшается с уменьшением размера квантовой точки. Существенное уменьшение энергетического зазора между Γ и X, L минимумами наблюдалось для квантовых точек InP в работе Menon и др. [78]. Пересечение уровней Γ и X долин при высоком давлении наблюдалось также в работе [79] для квантовых точек InP и в работе [80] для квантовых точек InGaAs. Следует отметить, что к уменьшению энергетического зазора между Γ и X, L точками могут приводить также упругие напряжения, возникающие из-за рассогласования постоянных кристаллической решетки квантовых точек и окружающего материала.

Для моделирования эффектов $\Gamma - X - L$ смешивания необходимо выйти за пределы широко используемого приближения эффективной массы, в рамках которого состояния квантовой точки считаются сформированными только Блоховскими функциями окрестности точки Γ . Фактически, даже простейшие эмпирические расчеты в методе псевдопотенциала показывают существование достаточно эффективного Γ - X - L смешивания в квантовых точках (см., например, работу [81]). Аналогичные вычисления для структур, обсуждаемых здесь, были бы крайне интересны.

Еще одним экспериментальным подтверждением смешивания состояний могут служить спектры PL квантовых точек в сильном электрическом поле, показанные на рис. 9. Фрагмент одного из спектров показан в увеличенном масштабе на рис. 25. Хорошо видно, что TA, LA и LO+TA резонансы выглядят как узкие пики с полуширинами порядка 2–3 meV . Формирование таких узких пиков возможно в случае, если акустические фононы только определенного типа вызывают быструю релаксацию носителей. Согласно сделанным выше предположениям, такая селекция фононов может быть обу-

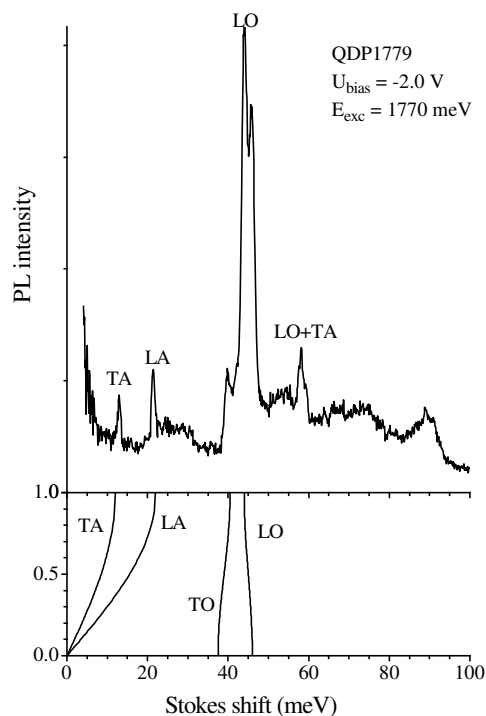


Рис. 25. Увеличенный по амплитуде спектр из рис. 3 при $U_{\text{bias}} = -2 \text{ V}$ как функция Стоксового сдвига. Отмеченные узкие пики предположительно вызваны взаимодействием с фононами с большим импульсом. На нижней части фигуры схематически показаны дисперсионные кривые для фононов кристалла InP [64].

словлена правилами отбора по волновому вектору. При этом следует принять во внимание, что дисперсия фононов с волновым вектором вблизи границы зоны Бриллюэна мала, что приводит к формированию узких пиков плотности состояний.

Наконец упомянем еще о двух возможных причинах увеличения эффективности взаимодействия высокоэнергетических акустических фононов с носителями в квантовых точках. Во-первых, малая групповая скорость фононов с волновым вектором вблизи границы зоны Бриллюэна может сильно увеличивать время, в течении которого возможно взаимодействие фононов с носителями (фононы медленно покидают точку, в которой образовались). Во-вторых, наличие пьезоэлектрического эффекта в рассматриваемых структурах приводит к появлению электрического поля, связанного с фононами и оказывающего влияние на носители. Моделирование влияния этих эффектов на электрон-фононное взаимодействие до сих пор остается открытой проблемой.

В заключение данной главы отметим, что важную информацию о взаимодействии носителей заряда с фононами дают результаты температурных исследований спектра и кинетики PL. Пример таких данных приведен на рис. 26.

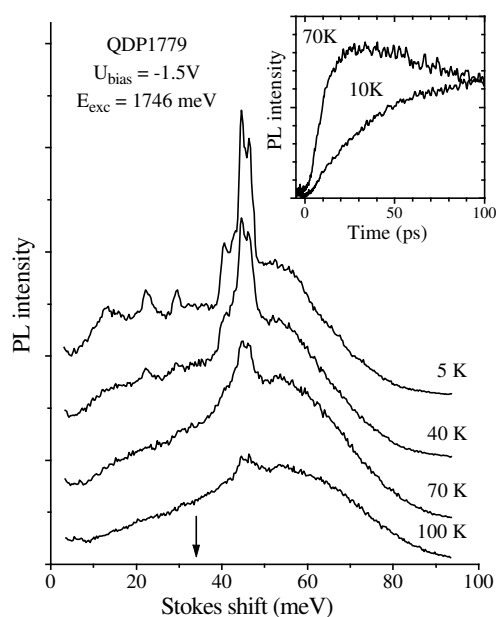


Рис. 26. Температурная зависимость спектров PL образцов с квантовыми точками InP в электрическом поле. Энергия возбуждения $E_{\text{exc}} = 1746\text{ meV}$ и приложенное напряжение $U_{\text{bias}} = -1.5\text{ V}$. Температуры образца указаны у каждого спектра.

Хорошо видно, что с ростом температуры фононные резонансы становятся меньше относительно бесструктурной подставки и практически исчезают при температуре $T = 100\text{ K}$. Одновременно с этим, как показано на вставке к рис. 26, происходит резкое сокращение времени нарастания импульса PL. Феноменологически, оба явления могут быть интерпретированы как следствия ускорения релаксации горячих носителей с ростом температуры образца. Такое предположение действительно было использовано в работе [10] для описания аналогичных температурных зависимостей, наблюдаемых для InGaAs квантовых точек. Детальный анализ, однако, показывает, что скорость релаксации носителей мало зависит от температуры в этом интервале, а наблюдаемое на рис. 26 поведение обусловлено несколькими процессами, которые активируются с ростом температуры. Вследствие сложности картины явления (типичной для температурных экспериментов), обсуждение этого вопроса вынесено в отдельную главу 7.

Глава 6

Оже релаксация

Как уже было сказано в предыдущем разделе, релаксация носителей с участием фононов, в особенности акустических фононов – относительно медленный процесс, который реализуется только при определенных условиях (низкая плотность мощности возбуждения, отсутствие избыточных зарядов в квантовых точках). При нарушении этих условий реализуются существенно более быстрые процессы релаксации носителей, обусловленные рассеянием носителя на носителе. Такие процессы часто называют Оже-процессами [27, 28, 55], по аналогии с Оже-процессами, происходящими при взаимодействии электронного пучка с поверхностью твердого тела (см., например, [90]). Понятно, что релаксация носителей по механизму Оже-процесса является быстрой вследствие того, что носители, как заряженные частицы, взаимодействуют друг с другом много сильнее, чем с фононами.

Несколько конкретных Оже-процессов, обсуждаемых в этом разделе, схематично показаны на рис. 27. На рисунке приведена традиционная схема энергетической структуры КТ, разделяющая энергетические уровни электронов и дырок. Это представление удобно при качественном обсуждении процессов с участием нескольких носителей.

Для простоты предполагается, что оптическое возбуждение рождает электрон в возбужденном состоянии и дырку в основном состоянии. Это предположение не ограничивает общности анализа и вместе с тем может быть частично оправдано низкой симметрией квантовых точек, нарушающей известные для высокосимметричных систем правила отбора для оптических переходов. Приложение электрического поля приводит к дальнейшему снятию запрета на не прямые оптические переходы типа $|0h\rangle \rightarrow |1e\rangle$ или $|1h\rangle \rightarrow |0e\rangle$.

Полностью аналогичный анализ может быть проведен для случая, когда электрон рождается в основном состоянии, а дырка - в возбужденном. В действительности, вследствие быстрого обмена энергией между электроном и дыркой (см. Введение, стр. 18) эти ситуации трудно различимы.

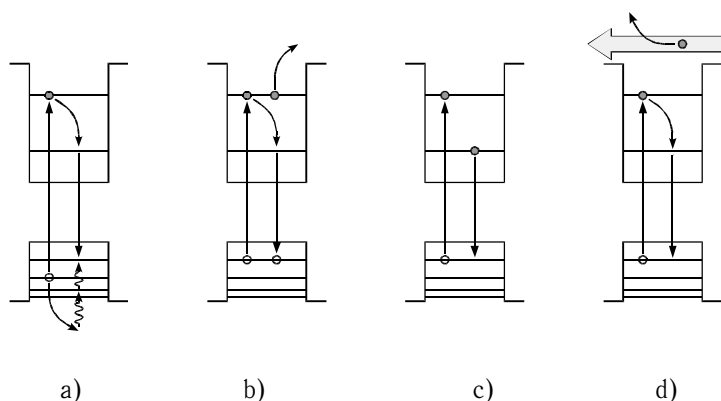


Рис. 27: Различные Оже-процессы, приводящие к быстрой релаксации носителей:

- (a) электронно-дырочное рассеяние,
- (b) рассеяние носителя на носителе при наличии двух $e-h$ -пар,
- (c) релаксация в заряженной квантовой точке,
- (d) релаксация, индуцированная электрическим полем.

Простейшим процессом Оже-релаксации является электрон-дырочное рассеяние, показанное на рис. 27(a). В этом процессе избыточная энергия горячего электрона переносится к дырке, в результате чего электрон переходит на основное состояние, а дырка на возбужденное. Быстрый обмен энергией между электроном и дыркой возможен лишь в случае, когда расстояние между электронными уровнями, ΔE_e , совпадает с расстоянием между какими-либо двумя дырочными уровнями, ΔE_h . Отметим, что это условие (следующее из закона сохранения энергии) автоматически выполняется, если дырка в результате такого рассеяния выбрасывается в зону сплошного спектра барьерных состояний, как это изображено на рис. 27(a). После этого рассеяния дырка релаксирует на основное состояния с помощью испускания фононов. Это представляется более вероятным процессом, чем релаксация электрона, из-за более плотной системы дырочных уровней, предоставляющей больше возможностей для участия в этом процессе различных фононов. В случае, ко-

гда $\Delta E_e \neq \Delta E_h$, обмен энергией между электроном и дыркой сопровождается испусканием фонона с энергией $\hbar\omega = |\Delta E_e - \Delta E_h|$. Все эти процессы подробно обсуждаются в работах [28, 55, 56]. Следует, однако, отметить, что сам по себе процесс обмена энергией между электроном и дыркой не приводит к энергетической релаксации e - h -пары. Релаксация пары обусловлена лишь испусканием фононов, поэтому этот процесс неотличим от процесса фононно-индуцированной релаксации пары, уже рассмотренного в предыдущих главах.

1 Оже-процессы при мощном возбуждении

Следующий процесс [см. рис. 27(b)] имеет место в том случае, когда в одной КТ одновременно присутствует более одной e - h -пары, что реализуется при достаточном мощном возбуждении. Для экспериментального исследования этого процесса используется как непрерывное, так и импульсное оптическое возбуждение. В первом случае используется коротковолновое возбуждение в области поглощения барьерного слоя. При этом в барьере создается много свободных электронов и дырок, которые случайным образом захватываются квантовой точкой. Ясно, что при таком способе возбуждения, число электронов в квантовой точке может отличаться от числа дырок. Поэтому более “чистые” экспериментальные условия создаются при квазирезонансном возбуждении импульсным лазером. Несмотря на малый коэффициент резонансного поглощения ($\sim 10^{-4}$), высокая пиковая мощность излучения позволяет создать в квантовой точке несколько e - h -пар за время действия одного импульса.

Рис. 28 показывает спектры PL образца с квантовыми точками InP в электрическом поле, измеренные при квазирезонансном возбуждении. Для увеличения пиковой плотности мощности возбуждения были использованы импульсы с длительностью около 2 ps¹ с периодом повторения около 12 ns. Из рисунка видно, что при большой мощности возбуждения особенности, связанные с акустическими фононами исчезают, а LO резонанс становится едва заметным. Из этого следует, что скорость релаксации становится сравнимой со скоростью LO-фононно-индуцированной релаксации. Кинетика PL показывает сокращение времени нарастания импульса PL с увеличением мощности накачки (см. вставку на рис. 28), что также свидетельствует об ускорении релаксации носителей.

¹Спектральная ширина лазерной линии на ее полувывсоте составляет при этом около 1 meV.

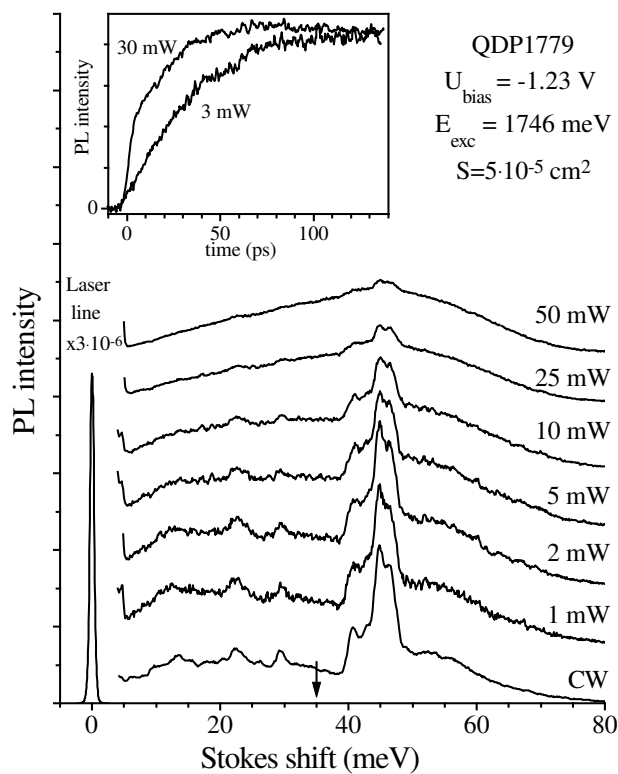


Рис. 28: Спектры PL образца с квантовыми точками InP в электрическом поле при непрерывном возбуждении (нижняя кривая) и импульсном возбуждении с мощностью, указанной у каждой кривой. Площадь лазерного пятна на образце $S = 5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2$, энергия возбуждения $E_{\text{exc}} = 1746 \text{ meV}$, приложенное напряжение $U_{\text{bias}} = -1.23 \text{ V}$. Стрелка показывает спектральную точку, в которой измерялась кинетика PL. Вставка: начальный участок кинетики PL при различной мощности возбуждения, указанной у каждой кривой.

Наблюдаемое поведение спектра и кинетики PL может быть объяснено с помощью Оже-процесса, показанного на рис. 27(b), в котором один из носителей теряет свою энергию, а другой приобретает ее. Этот процесс обсуждался в работах [27, 28, 35, 55, 82]. Как и в предыдущем случае, он не

сопровождается испусканием фононов и резонансно усилен, если энергетический зазор между уровнями для первого носителя совпадает с зазором для второго носителя. В случае квантовых точек InP, это условие может быть легко удовлетворено для электрон-дырочного и дырочно-дырочного рассеяния вследствие высокой плотности возбужденных состояний дырок. Дырка может быть также выброшена из квантовой точки в континуум барьерных состояний. При этом условие сохранения энергии легко удовлетворяется. Помимо этого следует ожидать, что процессы многочастичного рассеяния, при котором изменяется энергия сразу трех и более носителей, должны быть также весьма эффективны в квантовых точках вследствие локализации носителей в малом объеме [55, 85]. Многочастичные рассеяния позволяют еще легче выполнить закон сохранения энергии вследствие большого числа комбинаций различных переходов носителей.

В результате перечисленных процессов один из электронов и одна из дырок могут оказаться на их нижайших состояниях через очень короткое время. Поэтому передний фронт импульса PL должен быть чрезвычайно коротким. Вследствие разброса параметров квантовых точек по ансамблю не следует ожидать никаких спектральных особенностей (резонансов) при релаксации носителей по этому механизму. Ясно также, что эффективность этих процессов должна зависеть от числа носителей в квантовой точке, поскольку каждый носитель может рассеяться на любом другом носителе.

Описанное поведение процесса релаксации качественно согласуется с экспериментом. Поэтому можно заключить, что интенсивная оптическая накачка действительно активизирует альтернативный процесс, который много быстрее, чем релаксация носителей с испусканием акустических фононов. Скорость релаксации, достигнутая при экспериментальных условиях регистрации спектров, представленных на рис. 28, сравнима со скоростью LO-фононной релаксации, т.е. порядка 1 ps^{-1} .

Количественный анализ данных, представленных на рис. 28, труден, поскольку неизвестен коэффициент поглощения света в квантовых точках InP на длине волны лазерной линии. Число фоторожденных $e-h$ -пар квантовой точке, N_c , можно приблизительно оценить, если воспользоваться золотым правилом Ферми для оптических переходов между дискретными энергетическими уровнями. При этом будем предполагать, что спектральная ширина лазерного импульса много больше, чем ширина оптического перехода, но меньше, чем расстояние между соседними оптическими переходами. Дипольный момент оптического перехода можно оценить по излучательному времени жизни $e-h$ -пары в возбужденном состоянии. Можно предполагать, что это время по порядку величины совпадает со временем жизни пары в

основном состоянии, которое легко определяется экспериментально. Теоретическая оценка дает $N_c = 8$ для верхней кривой на рис. 28 [16]. Однако, из-за насыщения поглощения реальное число носителей должно быть несколько меньше.

2 Оже-процессы в заряженных квантовых точках

Третий процесс, показанный на рис. 27(с), связан с зарядкой квантовых точек. Необходимо отметить, что квантовая точка представляет собой потенциальную яму для электронов и дырок. Поэтому, если в гетероструктуре есть свободные носители, то они могут быть захвачены квантовой точкой. Возможность такого процесса наглядно проиллюстрирована в эксперименте, результаты которого приведены на рис. 29.

Образец с квантовыми точками InGaAs возбуждался двумя лазерами, как показано на схеме рис. 29(б). Квазирезонансное возбуждение с помощью импульсного лазера использовалось для рождения $e-h$ -пар непосредственно в квантовых точках. Возбуждение непрерывным Ar^+ лазером использовалось для рождения свободных электронов и дырок в барьерном слое InGaP. Регистрировалась кинетика PL, возбуждаемая импульсным лазером при различных уровнях “зеленой” подсветки образца Ar^+ лазером. К образцу было приложено внешнее электрическое поле для уменьшения вклада “псевдорелаксационных” процессов в заряженных КТ (эти процессы обсуждаются далее в этой главе).

На рис. 29(а) показана кинетика PL для стоксового сдвига $\Delta E = 18$ meV, соответствующего релаксации $e-h$ -пары с испусканием LA фонона. В отсутствии “зеленой” подсветки, кинетика нарастания PL является достаточно медленной с эффективным временем 50 ps, характерным для релаксации с испусканием акустических фононов. Это говорит о том, что каждый лазерный импульс рождает в квантовой точке не более одной $e-h$ пары. Однако достаточно слабая подсветка в доли mW/cm^2 приводит к резкому сокращению времени нарастания PL, как показано на вставке рис. 29(а), так что оно становится меньше временного разрешения установки.

Результаты этого эксперимента могут быть объяснены следующим образом. Носители, рожденные “зеленой” подсветкой, случайным образом захватываются квантовой точкой. Образующиеся в квантовой точке $e-h$ -пары рекомбинируют и дают непрерывное свечение образца (подставку). Интенсивность этой подставки значительно меньше интенсивности PL, создаваемой

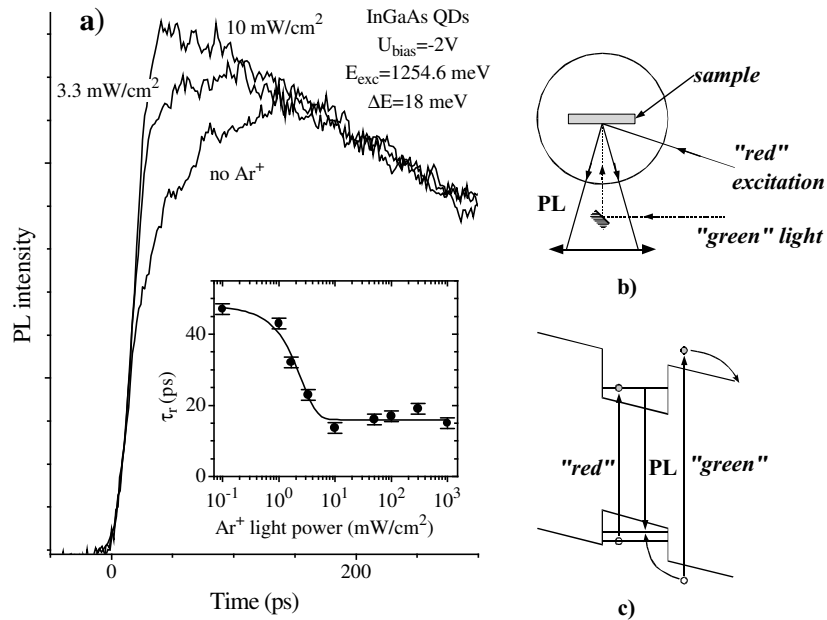


Рис. 29: (а) Кинетика PL квантовых точек InGaAs при наличии "зеленой" подсветки непрерывным аргоновым лазером. Плотность мощности подсветки, P_g , указана у каждой кривой. Постоянная составляющая PL, обусловленная подсветкой, вычтена. $\Delta E = 18\text{ meV}$, $U_{\text{bias}} = -2\text{ V}$. На вставке показана зависимость времени нарастания PL, τ_{PL} , от P_g . (b) Геометрия эксперимента при возбуждении образца двумя лазерами. (c) Упрощенная схема процессов в гетероструктуре при наличии импульсного квазирезонансного ("red") и непрерывного нерезонансного ("green") оптического возбуждения, а также в присутствии внешнего электрического поля.

импульсной накачкой. Это означает, что скорость захвата носителей, рожденных в барьере "зеленой" подсветкой, существенно меньше скорости их рекомбинации в квантовой точке. Учитывая, что процесс захвата носителей является случайным, это означает, что большую часть времени в квантовой точке находится только один из носителей (или ни одного при очень слабой подсветке). Другими словами, квантовая точка в течение какого-то времени является заряженной. При наличии избыточных носителей, e - h -пары, со-

здаваемые квазирезонансным импульсным излучением, могут релаксировать очень быстро вследствие рассеяния носителя на носителе, т.е. с помощью Оже -процесса.

Оже-процесс однако является в этом случае не единственной причиной быстрого нарастания PL. Если нижайшее состояние в зоне проводимости уже занято избыточным (резидентным) электроном, то PL в Стоксовой области спектра может появиться сразу же после лазерного импульса благодаря рекомбинации фоторожденной дырки с этим электроном (см. вставку на рис. 30). Строго говоря, никакого релаксационного процесса при этом не происходит, если дырка рождается непосредственно на основном уровне. Однако в эксперименте это выглядит как очень быстрая релаксация носителей. Поэтому этот процесс включен в число рассматриваемых в данном разделе.

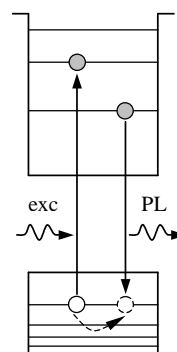
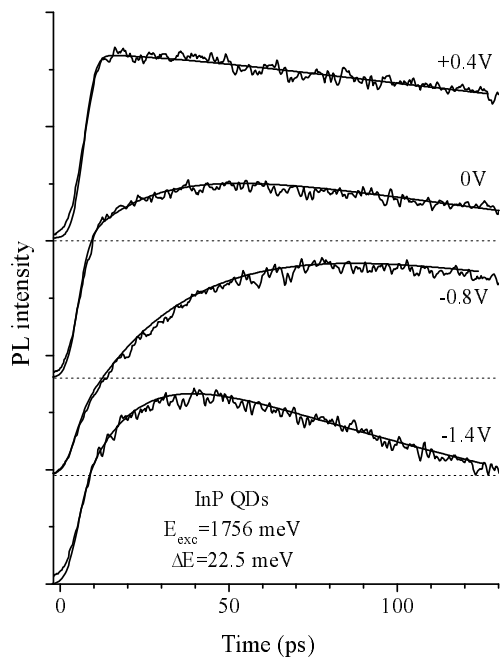


Рис. 30. Кинетика PL квантовых точек InP на LA резонансе при различных приложенных напряжениях, указанных возле каждой кривой (зашумленные кривые). Гладкие кривые получены подгонкой функцией 6.1.

3 Оже процессы в электрическом поле

Избыточные заряды могут появиться в квантовой точке без всякого оптического возбуждения. В гетероструктуре всегда присутствует какое-то количество примесей, образующих мелкие донорные или акцепторные уровни. Носители, локализованные на этих примесях, могут быть захвачены квантовыми точками при нагреве образца или оптическом возбуждении в области поглощения барьеров. Помимо этого носители могут быть захвачены из легированных слоев или легированной подложки. Заряженные квантовые точки обсуждались в работах [69, 86–88]. Тип и количество избыточных носителей в квантовой точке зависит от типа и количества примесей в гетероструктуре, а также от наличия или отсутствия электрического поля (встроенного или приложенного).

Количество избыточных носителей можно изменять с помощью приложенного электрического поля. Этот эффект иллюстрируется на рис. 30, где показаны кинетики PL квантовых точек InP, измеренные при различных приложенных напряжениях на длине волны LA резонанса. Хорошо видно, что кинетика нарастания PL изменяется от очень быстрой при положительных напряжениях до сравнительно медленной при $U_{\text{bias}} = -0.8 \text{ V}$ со временем, характерным для релаксации с испусканием акустических фононов. Быстрое нарастание PL обусловлено наличием избыточных носителей в квантовых точках, предположительно электронов [89]. Вследствие большого разрыва зон проводимости на интерфейсе InP/InGaP (порядка 500 meV) и, наоборот, небольшого на интерфейсе InGaP/GaAs (порядка 120 meV), нижайший электронный уровень в достаточно больших квантовых точках InP, обсуждаемых здесь, оказывается ниже дна зоны проводимости GaAs (см. рис. 4 на стр. 31). Поэтому в отсутствие электрического поля электроны из легированной подложки GaAs переходят в квантовые точки, и они становятся заряженными. Рекомбинация дырок с резидентными электронами на основном уровне и дает быстрое нарастание PL.

При отрицательных напряжениях, электроны туннелируют из квантовых точек, и точки становятся нейтральными [16]. Релаксация при этом происходит с участием фононов, т.е. достаточно медленно в случае акустических фононов, что и объясняет поведение кинетики PL, показанное на рис. 30. При больших отрицательных напряжениях кинетика нарастания PL снова сокращается, что связано с эффектом, обсуждаемым ниже.

Кинетика PL, показанная на рис. 30, может быть аппроксимирована функцией:

$$I(t) = I_0 \left[e^{-\gamma_{\text{PL}} t} - \left(\alpha e^{-\gamma_{\text{A}} t} + (1 - \alpha) e^{-\gamma_{\text{ph}} t} \right) \right], \quad (6.1)$$