

06;07

Изменение фотомодуляционных спектров поглощения квантово-размерных структур CdSe/диэлектрик под воздействием света

© В.Г. Гузовский, А.И. Войтенков

Институт технологии металлов НАН Беларуси, Могилев

E-mail: iponanb@mogilev.by

Поступило в Редакцию 18 апреля 2005 г.

В окончательной редакции 3 июня 2005 г.

Изучено влияние дополнительной подсветки на фотомодуляционные спектры поглощения квантово-размерных полупроводниковых структур CdSe/диэлектрик. Показано, что этот метод позволяет обнаружить дополнительные полосы поглощения внутри запрещенной зоны полупроводниковых наночастиц.

Для изучения зонной структуры полупроводниковых (в том числе квантово-размерных) структур широко используются методы модуляционной спектроскопии [1]. Эти методы высокочувствительны к оптическим переходам и позволяют определять их энергетическое положение с точностью до нескольких meV . Методы и механизм электромодуляции широко описаны в литературе [2], однако природа фотомодуляционных изменений в наноразмерных частицах изучена недостаточно. Под воздействием света в образце происходят как электронные, так и тепловые процессы, различные по своей природе. В настоящей работе показана возможность разделения вкладов этих процессов при исследовании электронных состояний внутри запрещенной зоны полупроводниковых наночастиц, используя методы фотомодуляционной спектроскопии с дополнительной подсветкой (трехпучковую схему).

Исследовались тонкопленочные структуры CdSe/диэлектрик, полученные методом послойного вакуумного напыления на стеклянную подложку. В качестве диэлектрика использовался полиэтилентерефталат (ПЭТФ). Объемная концентрация полупроводника в пленке составляла около 50 vol.%. Ширина запрещенной зоны полупроводниковых частиц составляла $E_g = 2.0 eV$. Вкрапления CdSe представляли собой кристаллиты со средним диаметром около 6 nm, оцененным по величине голубого сдвига в спектрах поглощения [3]. Толщина

пленки равнялась $0.8 \mu\text{m}$. Фотомодуляционные спектры пропускания измерялись по стандартной методике [4]. В качестве источника модулирующего излучения использовался гелий-неоновый лазер с длиной волны $\lambda_{\text{лмр}} = 633 \text{ nm}$. Плотность мощности лазерного излучения на поверхности образца составляла 0.6 W/cm^2 . Частота модуляции излучения равнялась 43 Hz и выбиралась из условия наилучшего соотношения сигнал—шум. Для исключения влияния неравномерности засветки на результаты измерений диаметр лазерного пучка на поверхности образца в несколько раз превышал диаметр зондирующего пучка. Образец размещался под углом Брюстера к направлению распространения зондирующего света, чтобы исключить интерференционные осцилляции фотомодуляционного пропускания $\Delta T/T$ [4,5], в то время как пучки накачки и дополнительной немодулированной подсветки падали на образец под углом, близким к нормальному. Постоянная немодулированная подсветка осуществлялась излучением полупроводниковых лазеров с длинами волн $\lambda_{L1} = 635 \text{ nm}$ и $\lambda_{L2} = 670 \text{ nm}$, а в области длин волн $\lambda_{L3} \geq 700 \text{ nm}$ и выше — лампой накаливания с цветным светофильтром КС19. Плотность мощности подсветки приблизительно в десять раз ниже плотности мощности возбуждения. Измерения проводились при комнатной температуре.

На рис. 1 приведены спектры фотомодуляционного пропускания образца $\Delta T/T$ в присутствии и в отсутствие дополнительной подсветки на разных длинах волн. Максимум $\Delta T/T$ при энергии фотона $h\nu = 2.0 \text{ eV}$ совпадает с положением ширины запрещенной зоны E_g полупроводниковых частиц. Ширина полосы может служить мерой размерной однородности наноструктур [5]. Второй максимум (при $h\nu = E_g - 0.2 \text{ eV}$), по-видимому, связан с вакансиями кадмия [5,6], что подтверждается исследованиями температурного гашения фототока для пленок CdSe [7]. Особый интерес представляет широкий по спектру и слабо структурированный модуляционный сигнал, регистрируемый в области энергий фотонов, значительно меньших E_g (см. рис. 1). Присутствие фотоиндуцированного поглощения в этой области спектра можно объяснить захватом генерируемых светом носителей различного рода структурными дефектами, поверхностными состояниями нанокристаллов, а также диэлектрической матрицей.

Воздействие дополнительной подсветки оказалось существенно селективным, зависящим от длины волны (рис. 1). На рис. 2 представлены спектры относительного изменения фотоиндуцированного поглощения

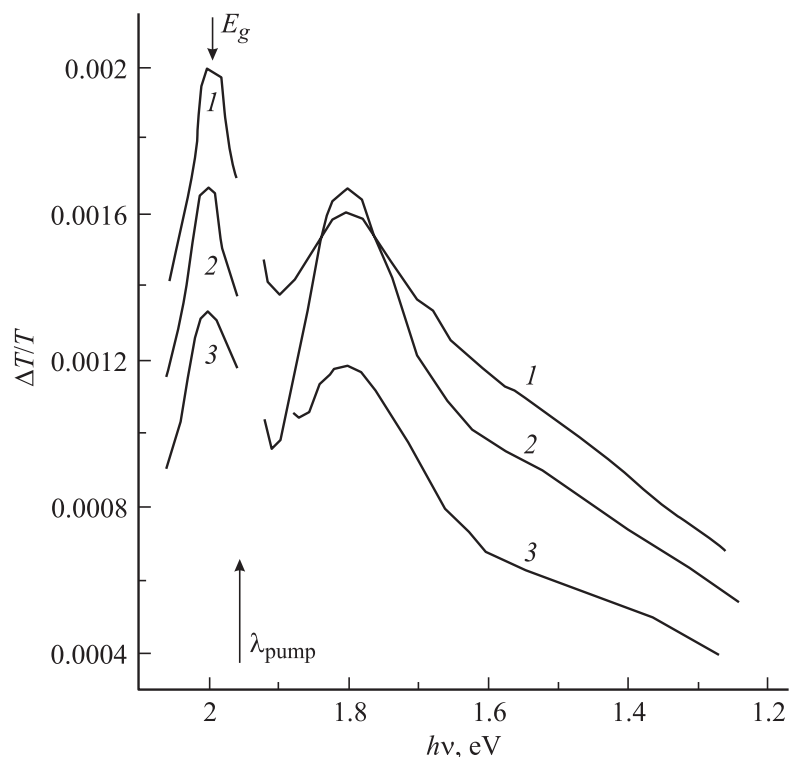


Рис. 1. Спектры фотомодуляционного пропускания $\Delta T/T$ тонкопленочной структуры CdSe/ПЭТФ, измеренные без дополнительной подсветки (кривая 1) и с подсветками на длинах волн $\lambda_{L2} = 670$ nm (кривая 2), $\lambda_{L1} = 635$ nm (кривая 3).

$\delta\alpha = (\Delta\alpha - \Delta\alpha_0)/\Delta\alpha_0$, где $\Delta\alpha$ — фотоиндуцированное поглощение с дополнительной подсветкой, а $\Delta\alpha_0$ — без дополнительной подсветки. Облучение образцов светом с энергиями $h\nu \geq E_g$ и даже меньшими, но близкими к E_g , как в случае (рис. 2, кривая 2), ослабляет фотоиндуцированное поглощение во всем исследуемом спектральном диапазоне длин волн. Одной из возможных причин этого является ограниченность общего количества генерируемых светом носителей в квантово-размерной частице. При сравнимых мощностях подсветки и накачки подсветка создает конкуренцию возбуждающему излучению. Подсветка с длиной

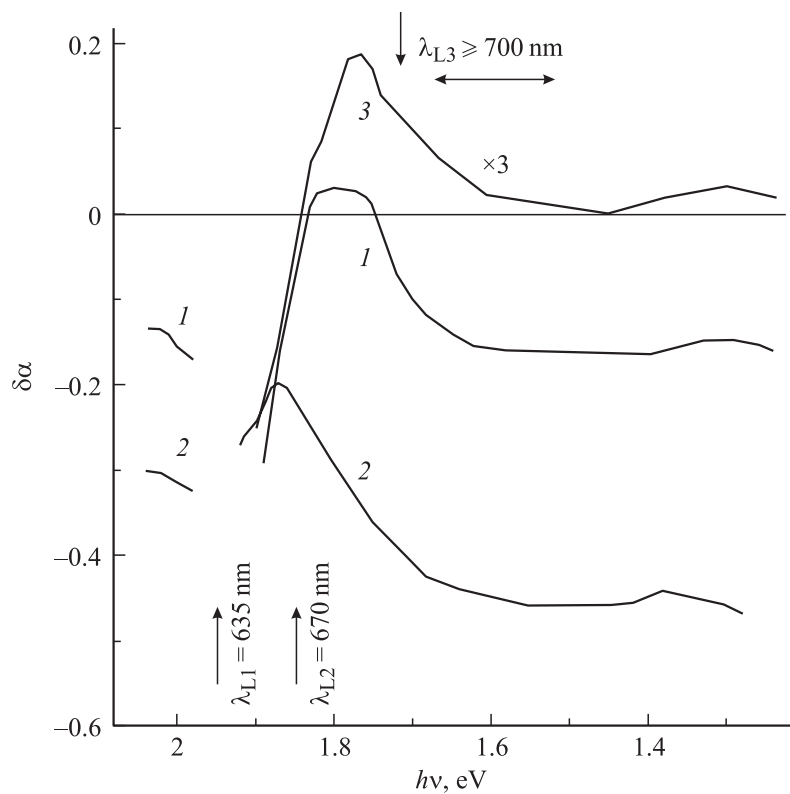


Рис. 2. Спектры относительного изменения фотоиндуцированного поглощения $\delta\alpha$ тонкопленочной структуры CdSe/ПЭТФ при дополнительных подсветках на длинах волн 670 nm (кривая 1), 635 nm (кривая 2) и 700 nm (кривая 3). Значения кривой 3 увеличены в 3 раза.

волны $\lambda = 670$ nm увеличивает фотоиндуцированное поглощение в области $h\nu = E_g - 0.2$ eV, ослабляя во всех других областях спектра (рис. 2, кривая 1). При постоянной засветке лампой накаливания в совокупности с цветным фильтром КС19, пропускающим свет с $\lambda > 700$ nm, обнаруживается дополнительный максимум в области $h\nu = E_g - 0.7$ eV (рис. 2, кривая 3), незаметный на фотомодуляционном спектре (рис. 1). Сдвиг максимума в области $h\nu = E_g - 0.2$ eV в длинноволновую об-

ласть спектра при увеличении длины волны подсветки, по-видимому, обусловлен широкой полосой поглощения порядка 0.25 eV, в пределах которой происходит перераспределение заполняемых электронных состояний носителями, генерируемыми подсветкой.

Рассмотрим область спектра вблизи $h\nu = E_g$ (рис. 1), связанную с полосой фундаментального поглощения полупроводниковых наночастиц. Влияние дополнительной подсветки в этой области проявляется в ослаблении фотомодуляционного сигнала тем больше, чем короче длина волны подсветки. Если предположить только тепловой механизм фотомодуляции, то уменьшение амплитуды $\Delta\alpha$ при дополнительной подсветке можно объяснить только выходом колебаний модуляции на нелинейный режим (приближающимся к насыщению). Однако исследования зависимости фотоиндуцированного поглощения от мощности накачки показали, что при изменении мощности в диапазоне до 0.8 W/cm² в области спектра вблизи $h\nu = E_g$ эта зависимость линейная. Причем подсветка изменяла фотомодуляционный сигнал на одну и ту же величину независимо от мощности накачки. Из всего этого следует, что $\Delta\alpha$ обусловлена не только тепловыми, но и электронными процессами, которые уменьшают фотоиндуцированное поглощение. Учитывая малость величины изменения фотоиндуцированного поглощения, можно записать выражение:

$$\Delta\alpha(\lambda) = \Delta\alpha_T(\lambda) - \Delta\alpha_{e1}(\lambda), \quad (1)$$

где $\Delta\alpha_T\lambda$ — температурная составляющая, а $\Delta\alpha_{e1}(\lambda)$ — электронная составляющая. Знаки перед составляющими выбраны из предположения, что влияние температуры на край запрещенной зоны проявляется в смещении этого края в красную сторону спектра, соответственно увеличивая фотопотемнение. А влияние электронной составляющей проявляется в сдвиге этого края в голубую сторону спектра в уменьшении фотопотемнения [8].

Рассмотрим область спектра вблизи $h\nu = E_g - 0.2$ eV (рис. 1, 2), где наблюдается дополнительный максимум фотоиндуцированного поглощения. Как уже отмечалось выше, этот максимум связан с поглощением света электронами, находящимися на энергетических уровнях, образованных вакансиями кадмия. Увеличение фотоиндуцированного поглощения в присутствии подсветки на $\lambda = 670$ nm, по-видимому, связано с увеличением наклона коэффициента поглощения $\alpha(\lambda)$ на этом участке длин волн. Что, в свою очередь, связано с уменьшением общего

числа регистрируемых оптических переходов с этих энергетических уровней. Так как в этой области (в отличие от области энергий с $h\nu > E_g$) присутствует меньшая плотность электронных состояний, то данная подсветка загружает электронный переход и исключает его из схемы „накачка–зондирование“. А если рассмотреть (1), то это выражается в уменьшении вклада электронной составляющей $\Delta\alpha_{e1}$ в общий фотомодуляционный сигнал, так как постоянная подсветка не влияет на температурную составляющую $\Delta\alpha_T$.

Обнаруженный дополнительный максимум изменения фотоиндуцированного поглощения в области $h\nu = E_g - 0.7$ eV при использовании подсветки на длинах волн $\lambda \geq 700$ nm, по-видимому, также можно объяснить предыдущими рассуждениями. Согласно исследованиям оптического гашения фототока пленок CdSe, в этой области спектра проявляют себя центры медленной рекомбинации, представляющие собой сложный дефект, состоящий из вакансий кадмия и селена [7]. Также можно отметить, что присутствие дополнительного немодулированного света, непрерывного в широком диапазоне длин волн, ослабляет фотоиндуцированное поглощение, не выявляя никаких дополнительных особенностей внутри запрещенной зоны.

Таким образом, применение дополнительной, немодулированной подсветки позволяет воздействовать на электронную составляющую фотоиндуцированного поглощения при малых частотах модуляции (< 1 kHz). Использование такого дополнительного облучения на фиксированных длинах волн при записи фотомодуляционных спектров открывает перспективы изучения особенностей в зонной структуре полупроводниковых наночастиц CdSe.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований.

Список литературы

- [1] Colvin V.L., Cunningham K.L., Alivisatos A.P. // J. Chem. Phys. 1994. V. 101. P. 7122.
- [2] Tang Y.S. // J. Appl. Phys. 1991. V. 69. P. 8298.
- [3] Борбицкий А.С., Войтенков А.И., Редько В.П. // Письма в ЖТФ. 1996. Т. 22. № 13. С. 1–5.
- [4] Кардона М. Модуляционная спектроскопия. М.: Мир, 1972.

- [5] *Войтенков А.И., Гузовский В.Г.* // Материалы семинара „Наноструктурные материалы-2000: Беларусь–Россия“. 2000. С. 115–118.
- [6] *Voitenkov A.I., Guzovski V.G.* Physics, chemistry and application of Nanostructures / Ed by V.E. Borisenko et al. Minsk, 1999. P. 115–118.
- [7] *Гринкевич В.С.* и др. // Известия вузов. Физика. 1990. № 5. С. 106–109.
- [8] *Киреев П.С.* Физика полупроводников. М.: Высшая школа, 1969.