

УДК 535.343.2

©1995

НЕЛИНЕЙНЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНО- И МИКРОКРИСТАЛЛОВ CdSe

В.С.Днепровский, Д.Н.Крупенников, А.А.Липовский, Д.К.Охороков

Санкт-Петербургский государственный технический университет
(Поступила в Редакцию 22 июня 1994 г.)

Методами нелинейной спектроскопии с пикосекундным временным разрешением исследованы спектры нелинейного пропускания и люминесценции образцов силикатного стекла, содержащего полупроводниковые кристаллиты CdSe. Обсуждены возможные механизмы, приводящие к оптическим нелинейностям в нано- и микрокристаллах селенида кадмия.

Энергетический спектр и оптические свойства полупроводниковых наноструктур определяются их характерными пространственными размерами [1-3]. В [4] были обнаружены и исследованы оптические нелинейности в нанокристаллах CdSe, CdSSe размером от 1.5 до 6.0 nm, диспергированными в стеклянной матрице. В [5] сообщается о регистрации лазерного излучения на переходах между уровнями размерного квантования в нанокристаллах CdSe радиусом около 6.0 nm.

В настоящей работе исследована динамика оптических спектров поглощения и усиления (80, 300 K), а также люминесценции (80, 300 K) образцов силикатного стекла, содержащих как нанокристаллы CdSe с характерным радиусом около 4 nm, в которых проявляется эффект размерного квантования, так и сравнительно крупные полупроводниковые кристаллиты CdSe с размером $a \cong 100-150$ nm (субмикронный диапазон).

Интерес к исследованию нелинейных оптических свойств полупроводниковых структур субмикронных размеров может быть вызван рядом факторов. Поскольку размер таких кристаллитов существенно превышает боровский радиус экситонов (для CdSe $r_{ex} \cong 5$ nm), квантовый размерный эффект не должен оказывать заметного влияния на их энергетический спектр. Однако пространственное ограничение в таких системах, по-видимому, может приводить к подавлению характерных для монокристаллов стимулированных процессов, а также к пространственной диффузии носителей из возбуждаемой области. Кроме того, такие размеры позволяют осуществить пространственно однородное оптическое возбуждение носителей по всему объему микрокристалла.

Исследованные образцы легированного CdSe стекла были получены методом перекоонденсации из пересыщенного раствора в условиях диффузно контролируемого распада [6]. При синтезе стекол использовалась шихта на основе $ZnO-B_2O_3-K_2O-SiO_2$ -стеклообразующей системы, в которую вводились модификаторы CdS, Se, $CdCO_3$. Варка стекла проводилась при температуре $1550^\circ C$ при постоянном перемешивании. После разлива, быстрого охлаждения и механической обработки исходно бесцветные стеклянные образцы подвергались отжигу (около 30 часов) при температуре $650^\circ C$, близкой к температуре стеклования. Отжиг приводил к окрашиванию образцов, которое, по-видимому, связано с образованием кристаллитов CdSe, выпадающих из пересыщенного твердого раствора при переходе к термодинамическому равновесию в процессе отжига.

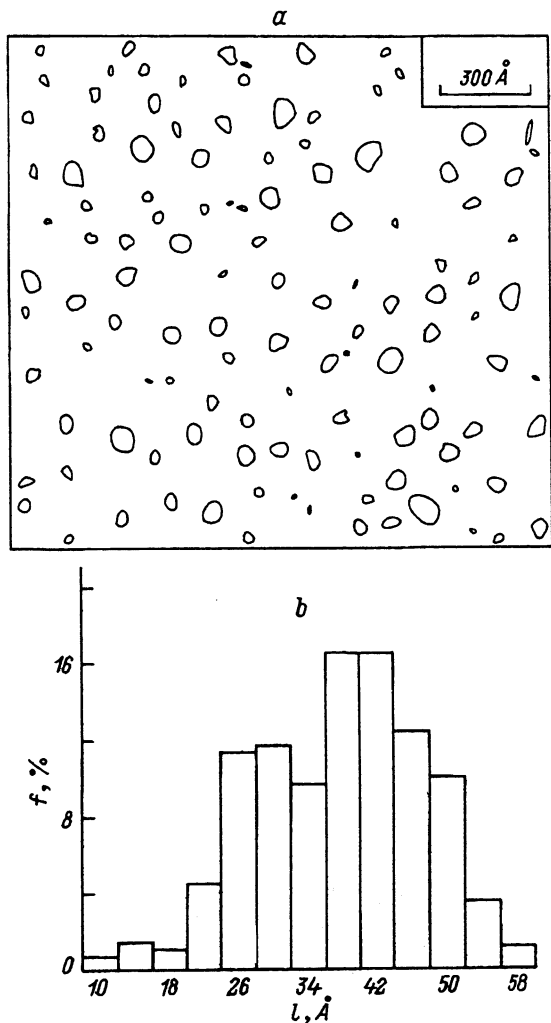


Рис. 1. Нанокристаллы CdSe в стеклянной матрице (а) и гистограмма их распределения по размерам (b).

По оси ординат — относительная частота.

Состав синтезированного стекла определялся с помощью электронно-зондового микроанализа. Итоговые концентрации элементов-модификаторов составили $\text{Cd} \sim 0.1 \text{ at.}\%$, $\text{Se} \sim 0.1 \text{ at.}\%$, $\text{S} \sim 0.01 \text{ at.}\%$. При прямом пересчете это соответствует $0.8 \text{ вес.}\%$ $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ ($x \sim 0.1$) в стекле. Однако необходимо принимать во внимание, что часть Cd , Se и S остается растворенной в стеклянной матрице, и реальная концентрация кристаллитов в стекле может быть меньше. Заметим, что в спектрах комбинационного рассеяния образцов отчетливо наблюдались пики, характерные для кристаллов CdSe , тогда как линии, связываемые с CdS , зарегистрированы не были. По этим соображениям можно предположить, что в исследованных образцах подавляющее число кристаллитов образовано молекулами CdSe .

Просвечивающая электронная микроскопия позволила зарегистрировать наличие в матрице стекла большое количество нанокристаллов со средним радиусом около 4.2 nm (рис. 1). Процесс формирования таких кристаллитов достаточно хорошо изучен, а их распределение по размерам хорошо описывается статистикой Лифшица-Слезова [7]. Однако описанный в [7] механизм образования кристаллитов не исключает возможности образования некоторого количества микрокристаллитов с существенно большим, чем средний, размером. Это явление может усугубляться влиянием микронеоднородностей стекла, интенсифицирующих процессы локального зародышеобразования и диффузии. На рис. 2 представлен один из таких «гигантских» микрокристаллов в окружении существенно меньших соседних. Хотя количество таких кристаллов невелико, масса заключенного в них вещества вполне может быть соизмерима с массой остальных кристаллитов.

Для исследования изменения спектров поглощения (усиления) образцов во времени использовалась обычная двухлучевая методика «возбуждение-зондирование». Накачка образцов осуществлялась ультракороткими импульсами (УКИ) второй гармоники излучения

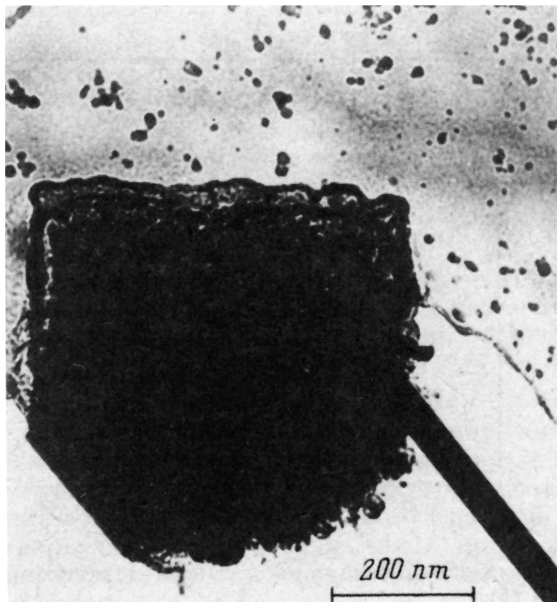


Рис. 2. «Гигантский» микрокристалл CdSe в стеклянной матрице.

Nd:YAG-лазера (длительность τ — около 25 ps, энергия W — до 0.5 mJ), зондирование — УКИ «белого» света, полученными при облучении кюветы с тяжелой водой частью основного излучения лазера. Спектры зондирующего излучения до и после облучения образца регистрировались с помощью многоканальных анализаторов OVA-284 и использовались для вычисления спектров дифференциального пропускания, определяемых соотношением

$$DT(\lambda) = \frac{T(\lambda) - T_0(\lambda)}{T_0(\lambda)}, \quad (1)$$

где $T(\lambda)$ и $T_0(\lambda)$ — спектры пропускания возбужденного и невозбужденного образцов соответственно.

На рис. 3 приведены спектры дифференциального пропускания исследуемых образцов при различной задержке Δt между возбуждающим и зондирующим импульсами при $T = 300$ (рис. 3, *a*) и 80 К (рис. 3, *b*).

В случае комнатной температуры образцов действие УКИ накачки приводило к просветлению в спектральном диапазоне вблизи края поглощения с длинами волн от 550 до 680 nm. Просветление увеличивалось в течение приблизительно 40 ps после возбуждения и исчезало за последующие 100 ps.

При $T = 80$ К в спектрах $DT(\lambda)$ наблюдалось не только уменьшение поглощения (с максимумом полосы просветления на длине волны $\lambda = 625$ nm), но и оптическое усиление. Заметим также, что в этом случае в более длинноволновой спектральной области $\lambda = 765$ –800 nm наблюдалось увеличение поглощения.

Полоса просветления в спектрах охлажденных образцов за первые 60 ps достигала своего максимума и затем исчезала за время около 200 ps.

Увеличение поглощения в длинноволновой спектральной области также росло с увеличением задержки до $\Delta t = 60$ ps и исчезало в течение последующих 200 ps.

Наличие полосы просветления в спектрах $DT(\lambda)$, по-видимому, можно объяснить в рамках модели заполнения энергетических уровней, образующихся в зоне проводимости и валентной зоне при размерном квантовании движения электрона и дырки в нанокристалле. Энергии оптических переходов между уровнями размерного квантования определяются соотношением, которое может быть представлено в виде [2]

$$E_{j|n} = E_g^j + \frac{\hbar^2 \varphi_{|n}^2}{2m_r a^2}, \quad (2)$$

где E_g^j — ширина запрещенной зоны, связанной с j -й подзоной валентной зоны ($j = A, B, C$), m_r — приведенная масса электронов и дырок, a — радиус нанокристалла, а $\varphi_{|n}$ определяется условием $J_{l+1/2}(\varphi_{|n}) = 0$ ($J_{l+1/2}$ — функции Бесселя). Положение пика просветления совпадает с энергией низшего перехода $E_{01}(1s - 1s)$, вычисленной с помощью (2) при значении $a = 4$ nm, что соответствует данным электронной микроскопии. Энергия следующего перехода $E_{11}(1p - 1p)$, оцененная при том же значении a , практически совпадает с энергией накачки, что может служить причиной высокой эффективности оптического возбуждения в

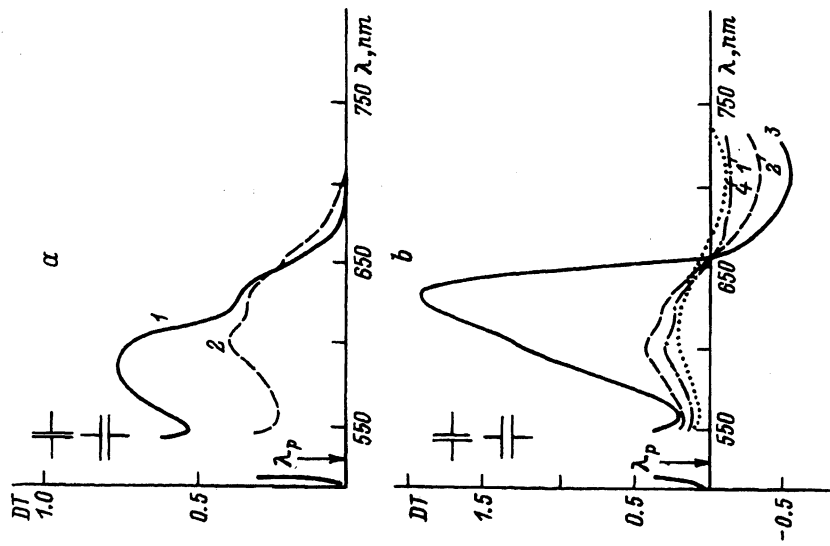


Рис. 3. Спектры дифференциального пропускания кристаллов CdSe в стеклянной матрице при различных задержках между импульсами возбуждения и зондирования при $T = 300$ (a) и 80 K (b).

a) Δt (ps): 1 — 37, 2 — 70, b) Δt (ps): 1 — 13, 2 — 47, 3 — 60, λ_p — 160.

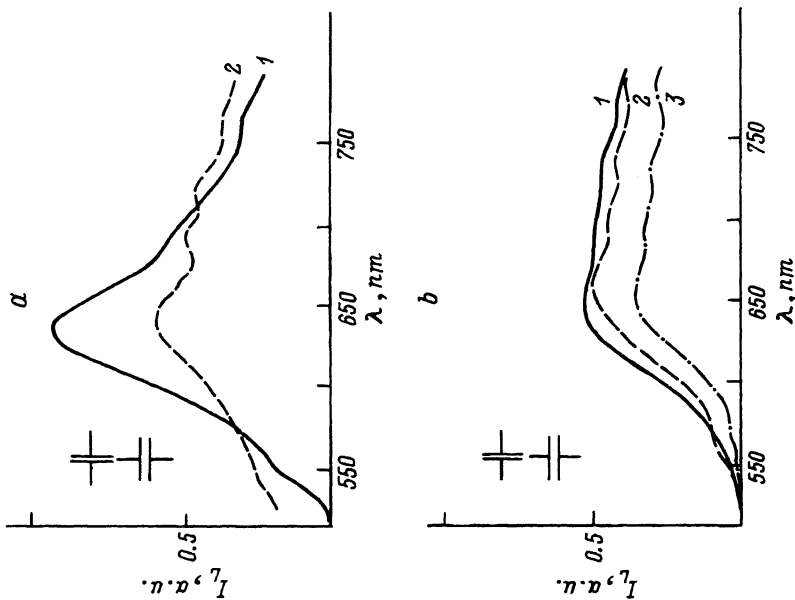


Рис. 4. Спектры люминесценции кристаллов CdSe в стеклянной матрице при $T = 300$ (a) и 80 K (b) при возбуждении импульсами азотного лазера ($\tau = 7$ ns, $\lambda_p = 337$ nm, $W_p^{\max} = 50$ μ J).

a) 1 — W_p^{\max} , 2 — $0.14W_p^{\max}$; b) 1 — W_p^{\max} , 2 — $0.4W_p^{\max}$, 3 — $0.02W_p^{\max}$.

данных образцах. Ширина полосы просветления, видимо, определяется дисперсией нанокристаллов по размерам, значительным различием кристаллитов по форме и, возможно, сложной структурой энергетического спектра CdSe вблизи края поглощения (в частности, наличием нескольких валентных подзон). Оцененное максимальное значение коэффициента усиления ($\sim 3 \text{ cm}^{-1}$) близко по величине к коэффициенту поглощения на той же длине волны в невозбужденном образце. Это, по-видимому, свидетельствует о достижении практически полной инверсной населенности рассматриваемых уровней.

Наблюдаемый на начальном этапе ($\Delta t < 150 \text{ ps}$) рост амплитуды полосы просветления может быть объяснен остыванием носителей, сопровождающимся ростом населенности низшего энергетического уровня за счет более высоколежащего. Дальнейшее поведение системы ($\Delta t > 150 \text{ ps}$), видимо, определяется рекомбинацией электронов и дырок, приводящей к полному исчезновению просветления.

Особенностью спектров $DT(\lambda)$ охлажденных образцов является наличие в них области наведенного поглощения. Значительное фотоиндуцированное поглощение в широкой спектральной области не характерно для нанокристаллов и, по-видимому, может быть связано с явлением перенормировки ширины запрещенной зоны в содержащихся в матрице стекла полупроводниковых кристаллитах значительно большего, чем средний, размера. В таких микрокристаллах эффект размерного квантования не проявляется, и они должны обладать оптическими свойствами, характерными для полупроводниковых монокристаллов. Перенормировка ширины запрещенной зоны при мощном оптическом возбуждении в объемных полупроводниках описана в [8]. В отличие от температуры жидкого азота, при комнатной температуре этот эффект зарегистрирован не был. Отсутствие наведенного поглощения в измеренных при $T = 300 \text{ K}$ спектрах $DT(\lambda)$ может свидетельствовать в пользу связи такого поглощения с явлением перенормировки. Величина соответствующего сужения запрещенной зоны может быть описана выражением [8]

$$\Delta E_g(n) = -Ry \frac{4.64(na_B^3)^{1/2}}{(na_B^3 + (0.107kT/Ry)^2)^{1/4}}, \quad (3)$$

где a_B — боровский радиус экситона, Ry — экситонный ридберг, n — концентрация носителей, k — постоянная Больцмана. Согласно этому выражению, при характерных для эксперимента концентрациях энергетический сдвиг может достигать значений до 250 meV , что близко к экспериментально измеренной величине.

Эффект перенормировки запрещенной зоны, а следовательно, и наведенного поглощения достигает наибольшего значения, по-видимому, при полной энергетической релаксации носителей после их возбуждения. Основным механизмом внутризонной энергетической релаксации носителей в прямозонных полупроводниках, таких как CdSe, является полярное рассеяние на LO -фононах. Характерные времена этого процесса — менее 0.1 ps , поэтому даже при глубоком межзонном возбуждении время полной энергетической релаксации, казалось бы, не должно превышать единиц пикосекунд. В нашем случае время достижения наибольшего фотоиндуцированного поглощения существенно больше

этой оценки и составляет около 60 ps. Эффект замедления остывания электронно-дырочной плазмы в селениде кадмия при большой концентрации фотовозбужденных носителей был зарегистрирован и проанализирован в [9]. Основными причинами, приводящими к такому замедлению, названы заполнение соответствующих фононных мод и экранирование электрон(дырочно)-фононного взаимодействия. Показано, что за счет перечисленных явлений времена внутризонной релаксации носителей могут увеличиваться до сотен пикосекунд, что соответствует динамике наблюдаемого наведенного поглощения.

С предложенным объяснением качественно согласуются и результаты измерений спектров и динамики люминесценции тех же образцов.

На рис. 4 приведены спектры люминесценции, полученные при возбуждении кристаллитов наносекундными импульсами излучения азотного лазера ($\tau = 7$ ns, $\lambda_p = 337$ nm). Характерно, что в спектрах, снятых при комнатной температуре, интенсивность люминесценции в спектральной области 600–650 nm существенно превышает интенсивность люминесценции при 700–750 nm, тогда как в спектрах образцов, охлажденных до $T = 80$ K, интенсивности в обоих спектральных диапазонах сравнимы по величине. Этот факт может быть связан с рекомбинацией носителей в условиях перенормировки ширины запрещенной зоны, по-видимому, проявляющейся в полупроводниковых кристаллитах субмикрометровых размеров при температуре жидкого азота.

Для измерения динамики люминесценции исследуемые образцы возбуждались пикосекундными импульсами ($\tau = 8$ ps, $\lambda_p = 527$ nm, W — до 1 mJ) второй гармоники лазера на стекле с ионами неодима. Временная форма импульсов люминесценции регистрировалась с помощью скоростного фотоэлектронного регистратора Hamamatsu (временное разрешение — не более 10 ps).

Из рис. 5 видно, что при интенсивности накачки $W \sim 0.3$ mJ в первое время после возбуждения интенсивность люминесценции сравнительно быстро уменьшается (за 150–250 ps), а затем спадает практически экспоненциально с характерным временем около 2 ns (рис 5, a). В области более высоких энергий возбуждения экспоненциальная часть спада ис-

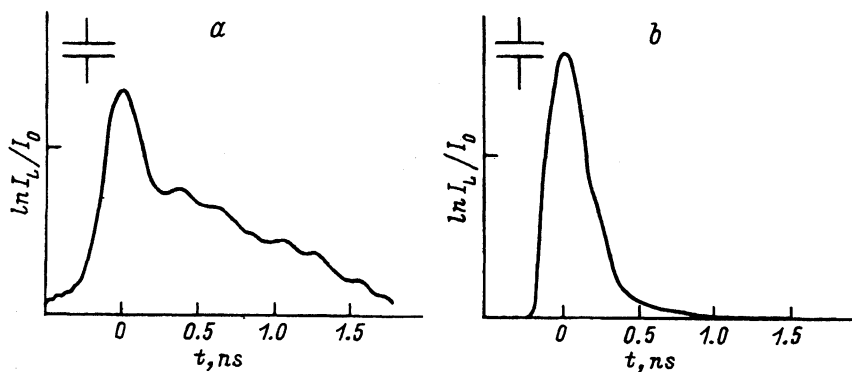


Рис. 5. Зависимость интенсивности люминесценции кристаллитов в стеклянной матрице при $T = 80$ K от времени после возбуждения пикосекундным импульсом лазера на стекле с неодимом ($\tau = 7$ ps, $\lambda = 527$ nm).

W_p (mJ): a — 0.3, b — 1.0.

чезает, а величина времени релаксации быстро сокращается с ростом уровня накачки (до 200–300 ps при $W = 1 \text{ mJ}$) (рис. 5, б).

Оценки времени излучательной рекомбинации в полупроводниковых кристаллитах, проведенные в рамках модели сильной локализации носителей, дают значение около 1–2 ns [10]. Совпадение этой величины с измеренным характерным временем экспоненциального спада люминесценции при относительно низких уровнях возбуждения позволяет предположить существенный вклад в этом случае излучательных процессов в нанокристаллах. Более быстрая фаза релаксации и уменьшение времени затухания люминесценции с ростом уровня накачки могут быть связаны с рекомбинацией плазмы носителей высокой плотности в крупных кристаллитах, а также с увеличением вероятности безызлучательных процессов оже-рекомбинации в нанокристаллах. Дальнейшие эксперименты по изучению динамики люминесценции с использованием спектрального разделения полос позволяют определить относительные вклады перечисленных процессов.

Таким образом, в настоящей работе методами нелинейной спектроскопии с пикосекундным временным разрешением исследованы спектры нелинейного пропускания и люминесценции образцов силикатного стекла, содержащего полупроводниковые нанокристаллы CdSe радиусом около 4 nm, а также более крупные кристаллиты CdSe размером 1000–1500 nm. В полученных спектрах наблюдались особенности, характерные как для полупроводниковых квазинульмерных структур, так и для монокристаллов полупроводников.

Данное исследование стало возможным частично благодаря поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 93-02-2214), Международного научного фонда (грант № M5D000) и программы «Физика твердотельных наноструктур» (проект 1-034, 1-036).

Список литературы

- [1] Екимов А.И., Онущенко А.А. Письма в ЖЭТФ **34**, 363 (1981).
- [2] Эфрос Ал.Л., Эфрос А.Л. ФТП **16**, 1209 (1982).
- [3] Brus L.E. J. Chem. Phys. **80**, 4403 (1984).
- [4] Вандышев Ю.В., Днепровский В.С., Екимов А.И., Огороков Д.К., Попова Л.Б., Эфрос Ал.Л. Письма в ЖЭТФ **46**, 495 (1987).
- [5] Вандышев Ю.В., Днепровский В.С., Климов В.И., Огороков Д.К. Письма в ЖЭТФ **54**, 441 (1991).
- [6] Голубков В.В., Екимов А.И., Онущенко А.А., Пехомский В.А. ФХС **7**, 397 (1981).
- [7] Лифшиц И.М., Слезов В.Л. ЖЭТФ **35**, 479 (1958).
- [8] Zimmermann R. Phys. Stat. Sol. (b) **146**, 371 (1988).
- [9] Днепровский В.С., Климов В.И., Новиков М.Г. Письма в ЖЭТФ **52**, 1130 (1990).
- [10] Dneprovskii V.S., Efros Al.L., Ekimov A.L., Klimov V.I., Kundriavtsev I.A., Novikov M.G. Solid State Commun. **74**, 555 (1990).