лов, А.З. Обидин и др. // Краткие сообщения по физике. -1984. - № 7. - С. 3 - 6.

- Лазерное излучение в ZnSe, возбуждаемое доменами Ганна в канале стримерного разряда / В.Д. Дубров, И. Исмаилов, А.З. Обидин и др. // Краткие сообщения по физике. -1985. - № 6. - С. 3 - 5.
- Формирование высоковольтных перепадов напряжения пикосекундного диапазона на арсенидгаллиевых диодах / Ж.И. Алферов, И.В. Грехов, В.М. Ефанов и др. // Письма в ЖТФ. - 1987. - Т.13, № 18. - С. 1089 - 1093.
- Грехов И.В., Ефанов В.М. О возможности быстрой генерации плотной электронно-дырочной плазмы большого объема в арсениде галлия // Письма в ЖТФ. 1988. Т.14, № 23. С. 2121-2124.
- Грехов И.В., Ефанов В.М. О возможности генерации стимулированного излучения с помощью ударноионизационных волн в полупроводниках // Письма в ЖТФ.- 1990. - Т.16, № 17. - С. 9-14.
- Semiconductor Streamer Lasers / N.G. Basov, A.G. Molchanov, A.S. Nasibov et al. // IEEE J. Quant. Electron. -1977, Vol. QE-13, № 8. - P. 699 - 704.
- Стримерные разряды в твердом теле / Н.Г. Басов, А.Г. Молчанов, А.С. Насибов и др. – М., 1976. – 55 с. - (Препринт / ФИАН; № 41).
- 14. Стримерные лазеры на твердом теле / Н.Г. Басов, А.Г. Молчанов, А.С. Насибов и др. // ЖЭТФ. - 1976. - Т. 70, №5. - С.1751-1761.
- Laser Action in Semiconductor and Dielectrics Excited by the Electric Field / N.G. Basov, A.G. Molchanov, A.S. Nasibov et al. // IEEE J. Quant. Electr. – 1974. - Vol. QE-10, № 9. - P. 794 - 796.
- 16. Паращук В.В., Грибковский В.П. Об автоканалировании света при стримерном разряде в полупроводниках // Докл. АН Беларуси. – 1997. - Т. 41, №1. - С. 44-49.
- Паращук В.В., Грибковский В.П., Русаков К.И. Самоканалирование света при стримерном разряде в полупроводниках // Lietuvos fizikos zurnalas. - 1997.- Vol. 37, № 4. - Р. 343 - 347.
- Русаков К.И., Паращук В.В. Волноводные свойства стримерных полупроводниковых лазеров //Вестник Брест. гос.тех. ун-та.Физика, математика, химия.-2000.-№5.-С.15-17.
- Паращук В.В., Русаков К.И. Автоканалирование света в полупроводниках с кубической и пятого порядка нелинейностями // Вестник Брест. гос. тех. ун-та. Физика, математика, химия. – 2001. - №5. - С. 14 -21.
- Паращук В.В. Нелинейнооптические и акустоэлектронные процессы в кристаллах сульфида кадмия. – Минск, 2001. – 27 с. (Препринт / НАН Беларуси. Ин-т физики; № 735).

#### УДК 535.337

## Филонович С.А., Ракович Ю.П., Гомеш М.Ж.М., Гладыщук А.А.

# АНТИСТОКСОВА ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРАХ НАНОКРИСТАЛЛОВ CdTe

#### введение

Антистоксова фотолюминесценция или возрастание частоты в полупроводниковых соединениях – явление, при котором энергия фотона фотолюминесценции (ФЛ) больше энергии возбуждения, – в последнее время привлекает всё больше внимания. Подобные АСФЛ эффекты наблюдались в объемных полупроводниках [1, 9, 10], гетероструктурах [2, 3], квантовых ямах [4, 8] и самоорганизованных квантовых точках (КТ) [5, 6] при низких температурах. Недавно антистоксова фотолюминесценция наблюдалась в Si [11], InP, CdSe [7, 12] и PbS нанокристаллах (HK) [13] Возрастание частоты фотонов обычно достигается при помощи: (1) Оже-процессов [14, 15], (2) нелинейных механизмов, таких как двухфотонное поглощение [3, 5, 13], (3) термической активации путем поглощения фононов [11, 12].

В данной работе сообщается о наблюдении четко разрешенной полосы АСФЛ при комнатной температуре и очень низкой интенсивности возбуждения в коллоидных НК CdTe.

**Филонович С.А.**, Аспирант университета Миньо, г. Брага, Португалия. **Гомеш М.Ж.М.** ???

**Гладыщук Анатолий Антонович,** зав. каф. физики Брестского государственного технического университета. Беларусь, БГТУ, 224017, г. Брест, ул. Московская, 267.

 Паращук В.В., Грибковский В.П. Автоколебания электрон-фотонной системы в условиях стримерного разряда // Докл. НАН Беларуси. - 2001. - Т.45, №1. - С. 56-59.

- Parashchuk V.V., Gribkovskii V.P. Nonlinear optical effects in crystals at streamer discharge// Proc. of SPIE. Optics of Crystals / Edit. V.V. Shepelevich, N.N. Egorov. – 2001. - Vol. 4358. - P. 165-170.
- 23. Баранов В.В., Соловьев Я.А., Зеленков В.А. Диоды Шоттки с многослойным маскирующим диэлектриком: особенности моделирования // Современные проблемы проектирования и производства радиоэлектронных средств / Под ред. В.Л. Ланина и др. - Новополоцк: ПГУ, 2000. - С. 32 - 36.
- 24. Моделирование процессов дрейфа носителей заряда в транзисторных структурах с учетом влияния пассивирующего диэлектрика / А.П. Достанко, Е.Л. Сакович, В.В. Баранов, В.Г. Шилкин // Докл. АН БССР. - 1991. - Т. 35, № 11. - С. 986-990.
- Франц В. Пробой диэлектриков / Под ред. В.А. Чуенкова.
  М.: ИИЛ, 1961. 207 с.
- 26. Келдыш Л.В. О влиянии колебаний решетки кристалла на рождение электронно-дырочных пар в сильном электрическом поле // ЖЭТФ. - 1958. - Т.34, № 1. - С. 962.
- Зеегер К. Физика полупроводников / Пер. с англ. Р. Брасиса и др.; Под ред. Ю.К. Пожелы. - М.: Мир, 1977. – 615 с.
- Богданов Е.В., Брандт Н.Б., Флейшман Л.С. Измерение скорости ударной ионизации в полупроводниковых сплавах Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te // Физика и техн. применение полупров. А<sup>II</sup>B<sup>VI</sup>: Тез. докл. V Всес. совешания, Вильнюс, 1-3 декабря 1983 г. / Вильнюс. гос. ун-т. - Вильнюс, 1983. - Т. 2. - С. 50-51.
- Лазеры на InP и GaAs, возбуждаемые сильным электрическим полем / В.Д. Дубров, И. Исмаилов, А.З. Обидин и др. М., 1985. 40 с. (Препринт / ФИАН; № 233).
- Грибковский В.П. Полупроводниковые лазеры. Минск: Университетское, 1988. - С. 235-264.
- 31. Войтиков С.В., Грибковский В.П. Наклонные межзонные переходы в кристаллах, возбуждаемых быстрыми и узкими фронтами электрического поля // Докл. АН БССР. -1984. - Т. 28, № 12. - С. 1074 - 1077.
- Voitikov S.V., Gribkovskii V.P. On the theory of crystal excitation by electric discharges // Phys. Stat. Sol. (b). - 1984. -Vol. 126, № 2. - P. 415 - 423.
- 33. Войтиков С.В. Ударная ионизация виртуальными электронами при ультракоротком возбуждении полупроводников // Докл. АН БССР. - 1990. - Т. 34, № 12.-С. 1085 - 1088.
- Voitikov S.V. Unthreshold Impact Ionization by Virtual Electrons in Semiconductors under Streamer Discharge excitation // Phys. Stat. Sol. (b). - 1991. - Vol. 163, № 1. - P. 151-160.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

НК CdTe, стабилизированные тиогликолевой кислотой, были синтезированы в водном растворе при реакции перхлората кадмия с H<sub>2</sub>Te [16]. Четыре фракции НК CdTe размером 1.8, 3.0, 3.5 и 4.4 нм, имеющие квантовый выход (КВ) ФЛ порядка 20%, были выделены из исходного раствора методом размерно-избирательного осаждения [16] и использованы для спектроскопических измерений.

Спектры поглощения были измерены спектрометром Shimadzu UV-3101 PC. Для изучения спектров ФЛ использовался двухмонохроматорный спектрометр Spex Fluorolog (линейная дисперсия 1.7 нм/мм), оснащенный охлаждаемым фотоумножителем R943 Hamamatsu. Спектры ФЛ были получены путем возбуждения образцов ксеноновой лампой (выходная мощность 40 мкВт - 0.1 мВт, зависящая от длины волны и площади пятна ~ 10мм<sup>2</sup>). Ксеноновая лампа или He-Ne лазер (λ=632.8нм, выходная мощность 2 мВт) были использованы для получения спектров АСФЛ. Во избежание освещения образцов светом высших порядков, возникающих при дифракции света ксеноновой лампы на дифракционной решетке монохроматора, использовался обрезающий фильтр. Для устранения влияния паразитных лазерных линий на спектры АСФЛ использовался интерференционный фильтр ( $\lambda = 632.8$ нм, полоса пропускания – 10 нм). Плотность энергии возбуждения варьировалась в пределах 0.001 – 45 мВт/см<sup>2</sup> при помощи нейтральных светофильтров и контролировалась измерителем мощности Coherent Labmaster. Спектры ФЛ были откорректированы с учетом спектральной чувствительности детектирующей системы. Поглощение (оптическая плотность) всех образцов в области первого экситонного пика выбиралось ниже 0.2 при оптической длине пути 1 см. Небольшие величины оптической плотности гарантируют, что никакие побочные эффекты не могут возникнуть в результате разной глубины проникновения света.

# РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ



*Рис.* 1. Спектры поглощения и фотолюминесценции НК CdTe различных размеров при комнатной температуре.

Спектр ФЛ, возбуждаемый энергией меньшей, чем соответствующей положению пика полной ФЛ (т.е. меньшей энергии запрещенной зоны), показывает четко выраженную полосу АСФЛ (рис. 2) с высокоэнергетической стороны для всех образцов. Максимальная эффективность преобразования энергии в образце с НК СdTе размером 3.5 нм была оценена в  $3.34 \times 10^{-4}$  % относительно энергии ксеноновой лампы, поглощенной на 625 нм (**ћ** $\omega$  = 1.98 эВ) при комнатной температуре.



Рис. 2. Спектры ФЛ НК СdТе различных размеров(1 – 1.8нм; 2 – 3.0 нм; 3 – 3.5 нм; 4 – 4.4 нм). Длины волн возбуждения обозначены стрелками.

Согласно ссылке [7], максимальное значение энергетического сдвига антистоксового преобразования частоты возбуждения ( $\Delta E_{UC}^{\max}$ ) может быть определено как разница между энергией возбуждения и энергией, при которой крыло полосы АСФЛ пересекает средний уровень шума сигнала, регистрируемого в высокоэнергетической области спектра. Используя эту процедуру, значение  $\Delta E_{UC}^{\max}$  = 350 мэВ было получено при возбуждении НК СdTе размером 3,5 нм Не-Ne лазером малой мощности ( $\hbar \omega$  = 1.96 эВ, *P*=2 мВт). При облучении образцов ксеноновой лампой, значение  $\Delta E_{UC}^{\max}$  было получено в области 290-340 мэВ.

Анализ зависимости интенсивности АСФЛ от энергии возбуждения может предоставить информацию о механизме передачи энергии возбуждения в высокоэнергетическую спектральную область. В большинстве механизмов АСФЛ, предлагаемых в последнее время [1-8], по меньшей мере, два возбужденных фотона должны быть вовлечены в процесс генерации. В результате интенсивность АСФЛ должна расти нелинейно с интенсивностью возбуждения. Однако, из рис. 3 видно, что интегральная интенсивность АСФЛ (при возбуждении Не-Ne лазером) зависит линейно от интенсивности возбуждения. (В случае использования ксеноновой лампы при облучении образцов с НК СdTe других размеров так же наблюдалась линейная зависимость). Это свойство ясно указывает, что нелинейное двухфотонное поглощение (квадратичная зависимость от интенсивности возбуждения) или рекомбинация Оже (кубическая зависимость от интенсивности возбуждения) не может быть причиной наблюдаемого преобразования энергии фотонов. Более того, мощность He-Ne лазера (или даже менее мощной ксеноновой лампы) слишком мала для процесса генерации двухфотонного поглощения.



*Рис.* 3. Зависимость интенсивности АСФЛ НК CdTe от плотности энергии возбуждения при комнатной температуре. Штриховая линия демонстрирует линейный фитинг экспериментальных данных.

Как упоминалось выше, АСФЛ может наблюдаться как результат накопления энергии электронно-дырочными парами при поглощении фононов. В этом случае интенсивность АСФЛ должна расти с повышением температуры из-за роста числа фононов. Экспериментально было обнаружено, что интенсивность АСФЛ сильно увеличивается с ростом температуры (рис. 4). Спектральное положение пика АСФЛ слабо зависит от температуры, в то время как положение пика ФЛ меняется значительно (0.6 - 0.7 мэВ/К) вместе с пиком первого оптического перехода в спектре поглощения (0.55 - 0.7 мэВ/К). Несмотря на то, что эти экспериментальные факты свидетельствуют о важной роли электрон-фононного взаимодействия в процессах АСФЛ в НК СdTe, использование лишь этого механизма для объяснения всех экспериментальных результатов недостаточно. Термическая энергия, доступная из "фононной ванны" (phonon bath), слишком мала, чтобы объяснить полученное значение  $\Delta E_{UC}^{\max}$ .

Было также обнаружено, что разброс размеров НК не влияет на форму спектров АСФЛ. Эффект неоднородного уширения спектра за счет разброса размеров НК может наблюдаться при изменении длины волны возбуждения спектров ФЛ [17, 18]. Если энергия возбуждения выбирается в области начала поглощения НК с длинноволновой стороны, то возбуждаются НК с меньшим разбросом размеров; эти НК имеют самый большой размер в данной группе. Спектры ФЛ НК CdTe, полученные при данном возбуждении, показывают уменьшение ширины пика ФЛ (от 174 мэВ при  $\hbar \omega_{ex}$  = 2.34 эВ до 119 мэВ при  $\hbar \omega_{ex} = 2.17$  эВ), демонстрируя ярко выраженный эффект сужения линий ФЛ (fluorescence line narrowing). Противоположный эффект наблюдается для АСФЛ, ширина спектра которого имеет дополнительное уширение с уменьшением энергии возбуждения (от 120 мэВ при  $\hbar \omega_{ex} = 2.0$  эВ до 150 мэВ до  $\hbar \omega_{ex} = 1.95$  эВ).





Рис. 4. Температурное поведение НК СdTe размером 3.5 нм. Вставка: Изменение интегральной интенсивности АСФЛ с температурой для всех исследованных образцов.

Известно, что в дополнение к квантово-размерным состояниям в полупроводниковых НК имеются также внутризонные состояния [18, 19]. Недавние исследования динамики носителей зарядов в НК CdSe [18, 20, 21] при возбуждении выше запрещенной зоны показали, что сразу после фотовозбуждения изначально сформированные горячие электроны быстро термализуются на дно зоны проводимости (ЗП) и затем спадают или на мелкие ловушечные состояния [18, 20], или на внутренние состояния («темный» экситон) [22]. Этот захват электронов является очень быстрым процессом, протекающим за 300-500 фс [21, 23], обеспечивая быстрое термическое равновесие между долгоживущими нижним и верхним состояниями. Основываясь на выше изложенных экспериментальных результатах и предыдущих исследованиях, мы полагаем, что наблюдаемое преобразование частоты ФЛ возникает при каскадном возбуждении электронов из набора внутризонных состояний посредством поглощения фононов. Такие процессы могут быть эффективными при высокой вероятности оптических переходов и хорошей термической взаимосвязи между электронными уровнями мелких ловушек. Предполагаемому механизму преобразования энергии фотона, ответственному за полученную АСФЛ в КТ СdTe, приписывается фотовозбуждение электрона из валентной зоны в одно из подзонных ловушечных состояний, расположенных вблизи ЗП (ЗПлов). Термически активированный захват электрона из состояния ЗПлов является причиной перераспределения заселенности ловушечных состояний и возможных переходов в зону проводимости (перезахват) с последующей рекомбинацией в валентную зону. Основываясь на полученных данных, что ширина линии АСФЛ не следует разбросу размеров НК, мы предполагаем, что в процесс преобразования частоты вверх вовлечены мелкие электронные ловушки, а не «темный» экситон в качестве состояния ЗП<sub>лов</sub> при комнатной температуре.

Чтобы объяснить уширение АСФЛ спектра с уменьшением энергии возбуждения так же, как и полученное значение  $\Delta E_{UC}^{max}$ , мы вынуждены предложить дисперсию плотности состояний на ловушечных энергетических уровнях, которая может объяснить, как и другие явления, многоэкспоненциальный спад ФЛ в наших НК СdTe [24]. Также линейная зависимость интенсивности АСФЛ от интенсивности возбуждения согласуется с предположением, что существуют относительно долгоживущие экситонные состояния, отвечающие за рост АСФЛ [11, 12].

При высоких температурах процесс перезахвата становится более значимым и дает рост интенсивности АСФЛ. Разумно ввести энергию активации  $E_{act}$  для процесса перезахвата. Эта энергия активации должна быть тем выше, чем глубже захвачен и более локализирован электрон. Из анализа графиков Аррениуса мы оценили, что  $E_{act}$  должна быть в пределах 300-360 мэВ. Не смотря на то, что простая модель, предложеная в данной работе, хорошо описывает все результаты АСФЛ, полное описание антистоксового преобразования энергии фотонов в НК СdTe требует знаний природы появления и плотности локализованных состояний, а также соответствующего электрон-фононного взаимодействия, которые не до конца осмыслены до настоящего времени.

#### вывод

Обнаружена эффективная анотистоксова фотолюминесценция в НК СdTe, приготовленных методом коллоидного синтеза. Показано, что эффективность АСФЛ и значение спектрального сдвига зависят от размеров нанокристаллов, температуры исследуемого образца и интенсивности возбуждения. Множество экспериментальных данных указывает на то, что внутризонные поверхностные состояния вовлечены в процесс антистоксового преобразования энергии фотонов.

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Автор благодарит Н.П. Гапоника и А.Л. Рогача за предоставленные образцы.

#### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- V.Yu. Ivanov, Yu.G. Semenov, M Surma and M. Godlewski, *Phys. Rev. B* 54, 4696 (1996).
- H.M. Cheong, B. Fluegel, M.C. Hanna and A. Mascarenhas, *Phys. Rev. B* 58, 4254 (1998).
- 3. W. Heimbrodt, M. Happ and F. Henneberger, *Phys. Rev. B* 60, 16326 (1999).

#### УДК 681.3.068

### Краглер Р., Русаков К.И., Русаков Е.К.

- R. Hellmann, A. Euteneuer, S. G. Hense, J. Feldmann, P. Thomas, E. O. Göbel, D. R. Yakovlev, A. Waag and G. Landwehr, *Phys. Rev. B* 51, 18 053 (1995).
- P.P. Paskov, P.O. Holtz, B. Monemar, J.M. Garcia, W.V. Schoenfeld and P.M. Petroff, *Appl. Phys. Lett.* 77, 812 (2000).
- I.V. Ignatiev, I.E. Kozin, H. Wen Ren, S. Sugou and Y. Masumoto, *Phys. Rev. B* 60, 14001 (1999).
- E. Poles, B.C. Selmarten, O.I. Micic, A.I. Nozik, *Appl. Phys.* Lett. **75**, 971 (1999).
- W. Heimbrodt, H. Falk and P.J. Klar, J. Lumin. 87&89, 344 (2000).
- E. Beckmann, I. Broser and R. Broser, *Luminescence of Crystals, Molecules, and Solutions*. ed. F. Williams (Plenum Press, New York 1973) pp.155-161.
- E.J. Johnson, J. Kafalas, R.W. Davies and W.A. Dyes, *Appl. Phys. Lett.* 40, 993 (1982).
- J. Diener, D. Kovalev, H. Heckler, G. Polisski, N. Kunzner, F. Koch, Al.L. Efros and M. Rosen, *Optics Materials* 17, 135 (2001).
- Yu.P. Rakovich, S.A. Filonovich, M.J.M. Gomes, J.F. Donegan, D.V. Talapin, A.L. Rogach and A. Eychmüller, *Phys. Stat. Sol.* B 229, 449 (2002).
- N.O. Dantas, F. Qu and R.S.S.P.C. Morais, J. Phys. Chem. B 106, 7453 (2002).
- 14. F.A.J.M. Driessen, H.M. Cheong, A. Mascarenhas, S.K. Deb, P.R. Hageman, G.J. Bauhuis and L.I.Giling, *Phys. Rev. B* 54, 5263 (1996).
- 15. S.K. Lyo, Phys. Rev. B 62, 13641 (2000).
- A.L. Rogach, L. Katsikas, A. Kornowski, D. Su, A.Eychmüller and H. Weller, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 100, 1772 (1996).
- W. Hoheisel, V.L. Colvin, C.S. Johnson and A.P. Alivisatos, J. Chem. Phys. 101, 8455 (1994).
- 18. M.G. Bawendi, P.J. Carrol, W. Wilson and L. Brus, J. Chem. Phys. 96, 946 (1992).
- 19. M. Shim, C. Wang and P. Guyot-Sionnest, J. Phys. Chem. B 105, 2369 (2001).
- 20. M. Nirmal, C.B. Murray and M.G. Bawendi, *Phys. Rev. B* 50, 2293 (1994).
- 21. D.F. Underwood, T. Kippeny and S.J. Rosenthal, J. Phys. Chem. B 105, 436 (2001).
- 22. Al.L. Efros, M. Rosen, M. Kuno, M. Nirmal, D.J. Norris and M.G. Bawendi, *Phys. Rev. B* **54**, 4843 (1996).
- 23. V.I. Klimov and D.W. McBranch, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4028 (1998).
- A.M. Kapitonov, A.P. Stupak, S.V. Gaponenko, E.P. Petrov, A.L. Rogach and A. Eychmüller, J. Phys. Chem. B 103, 10109 (1999).

# ПРИМЕНЕНИЕ СИСТЕМЫ «МАТНЕМАТІСА» ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ ПО ФИЗИКЕ ТВЕРДОГО ТЕЛА

При изучении курса «Физика твердого тела» система компьютерной алгебры «Mathematica» позволяет сделать более наглядными строение и симметрию кристаллической решетки для различных сингоний [1]. Кроме того, «Mathematica» позволяет быстро проводить вычисления различных параметров, характеризующих кристаллическую решетку. Данная работа показывает возможности «Mathematica» при решении некоторых распространенных задач по физике твердого тела. При изучении основ кристаллографии часто встречаются задачи, в которых требуется определить индексы Миллера некоторой плоскости. Рассмотрим в общем виде задачу нахождения индексов Миллера для плоскости в кубической примитивной решетке. Пусть заданы три точки с координатами [ $[m_1n_1p_1]$ ], [ $[m_2n_2p_2]$ ], [ $[m_3n_3p_3]$ ], принадлежащие некоторой плоскости. Известно, что индексы Миллера равны наименьшим целочисленным коэффициентам при переменных в уравнении плоскости. Поэтому решение задачи по определению индексов Милле-

**Краглер Роберт**, профессор, доктор физ.-мат. наук Фаххохииуле Равенсбурга-Вайнгартена. Германия, 88241, Вайнгартен.

**Русаков Егор Константинович**, студент 2–го курса физического факультета Белорусского государственного университета. Беларусь, БГУ, 220050, г. Минск, пр. Ф. Скорины, 4.