

12. Artemyev M.V., Bibik A.I., Gurinovich L.I., Gaponenko S.V., Woggon U. Evolution from individual to collective electron states in a dense quantum dot ensemble/ Phys. Rev. B. 1999. - Vol.60. - No.3. - P.1504-1506.
13. Kulish N.R., Kunets V.P., Lisitsa M.P. Determination of semiconductor quantum dot parameters by optical methods/ Superlattices and Microstructures, 1997. - Vol. 22. - No. 3. - P.341-351.
14. Chapple P.B., Staromlynska J., Hermann J.A., McKay T.J., McDuff R.G. Single-beam Z-scan: measurement techniques and analysis/ Journal of Nonlinear Optical Physics and Materials 1997. - Vol. 6. - no. 3. - P. 251-293.
15. Колобкова Е.В., Липовский А.А., Никоноров Н.В. Нелинейные свойства фосфатных стекол, легированных микрокристаллами *CdS*, *CdSe* и *CdS_xSe_{1-x}*/ Оптика и спектроскопия 1997. - Т. 82. - № 3. - С.427 – 429.
16. Shinjima H., Yumoto J., Usegi N. Size dependence of optical nonlinearity of *CdSSe* microcrystals doped in glass/ Appl. Phys.Lett. 1992. - Vol. 60. - P.298-300.

УДК 535.337

Филонович С.А., Ракович Ю.П., Гладыщук А.А.

РОСТ ИНТЕНСИВНОСТИ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ НАНОКРИСТАЛЛОВ CdSe В МАТРИЦЕ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И ПЛОТНОУПАКОВАННЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ CdS С ПОНИЖЕНИЕМ ДАВЛЕНИЯ

ВВЕДЕНИЕ

В течении последних десятилетий интенсивно изучаются особенности ФЛ малых полупроводниковых частиц с целью получения информации об энергии и динамике фотогенерированных носителей заряда, а также о природе излучающих состояний [1-4]. В то время как в монокристалле носители заряда могут быть захвачены дефектными состояниями или примесными центрами в объеме кристалла, в малых кристаллитах значительная часть таких ловушек, расположена на поверхности [3, 4]. Очень малый размер и большое отношение площади поверхности к объему нанокристаллов приводит к существенному влиянию поверхностных молекул или ионов на оптические спектры нанокристаллов. Поскольку волновая функция электронов и дырок в нанокристаллах может простирается через поверхность частицы, фотовозбужденные носители легко захватываются поверхностными ловушками, где они безызлучательно рекомбинируют. Такой механизм был предложен для объяснения спектрального положения и интенсивности полос ФЛ в нанокристаллах достаточно малого размера [1,3,4].

В данной работе представлены результаты исследования зависимости спектров фотолюминесценции ПУ нанокристаллов *CdS* и нанокристаллов *CdSe* в ПММА матрице при изменении давления. Мы попытались определить вклад поверхностных состояний в излучательную и безызлучательную рекомбинацию в квантовых точках соединений II-VI. Для этого использовались методы спектроскопии с разрешением по времени для изучения ФЛ при различных условиях возбуждения. Сильная зависимость интенсивности ФЛ от давления обсуждается в рамках адсорбции атмосферных газов.

1. ЭКСПЕРИМЕНТ

Нанокристаллы *CdS* были приготовлены смешиванием двух равномолярных (10^{-2} М) растворов при комнатной температуре: тиоглицирола кадмиевой соли и сульфида натрия. Оба были растворены в диметилсульфоксиде (ДМСО). Две части коллоидного раствора нанокристаллов *CdS* были нагреты до 170°C в азоте с избытком ионов кадмия. Для удаления остаточных компонентов полученный коллоидный раствор нанокристаллов был осажден с использованием ацетона и осажден заново в свежем растворе ДМСО. Пленка

нанокристаллов *CdS* без матрицы на кварцевой подложке была очищена с использованием коллоидного раствора. После высыхания, нанокристаллы *CdS* образовали случайную, плотноупакованную структуру почти сферических частиц.

Образцы с нанокристаллами *CdSe* внедренными в матрицу ПММА были приготовлены по методике, изложенной в [7].

Спектры поглощения были измерены в пределах 250-2700 нм с использованием спектрометра Shimadzu UV-3101 PC. Спектры ФЛ регистрировались спектрометром Spex Fluorolog оснащенный фотоумножителем R943 Hamamatsu. Для возбуждения ФЛ использовалась ксеноновая лампа с выходной мощностью 0.5-2 мВт, в зависимости от длины волны и размера пятна.

Измерение кинетики ФЛ производилось с использованием установок счета фотонов. Эта установка была оснащена светоизлучающим диодом с пиком излучения на длине волны 490 нм (IBH, NanoLED) и с аппаратным разрешением (ширина на половине высоты) порядка 1,4 нс. Длина волны возбуждения выделялась двойным монохроматором с полосой пропускания 8 нм. Излучение регистрировалось с помощью фотоумножителя Hamamatsu R2949 с обрезанием или интерференционным фильтром. Измерение спада люминесценции проводилось при фиксированном числе отсчетов (10,000) на длине волны пика стационарной ФЛ. Численная обработка данных проводилась с помощью метода наименьших квадра-

тов, используя уравнение $I(t) = \sum_i \alpha_i \exp(-t/\tau_i)$, где

τ_i - время спада ФЛ, α_i - нормировочные постоянные.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ

В спектре поглощения (рис. 1), четко виден самый низкоэнергетический электронно-дырочный переход с энергией $E_1^{CdS} = 2.89$ эВ и $E_1^{CdSe} = 2.42$ эВ для ПУ *CdS* и для *CdSe*/ПММА соответственно. Присутствие этого пика свидетельствует о сильном квантово-размерном эффекте в этих нанокристаллах. Средний размер частиц, $d \approx 2$ нм и $d \approx 4$ нм

Филонович С.А. Аспирант университета Миньо, Брага, Португалия.

Ракович Юрий Петрович. К. ф.-м. н., доцент каф. физики Брестского государственного технического университета.

Гладыщук Анатолий Антонович. К. ф.-м. н., доцент, зав. каф. физики Брестского государственного технического университета.

Беларусь, БГТУ, 224017, г. Брест, ул. Московская 267.

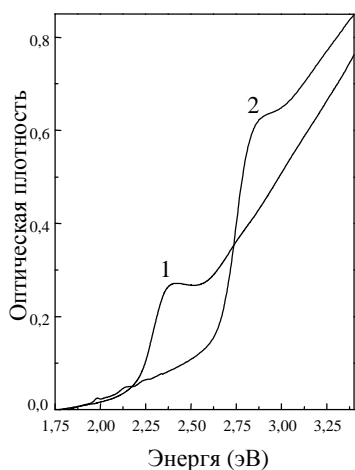


Рисунок 1. Спектры поглощения нанокристаллов *CdSe* в ПММА (1) и плотноупакованных нанокристаллов *CdS* без матрицы (2)

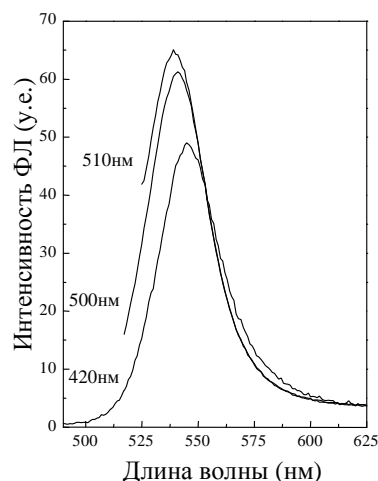


Рисунок 3. Спектры ФЛ нанокристаллов *CdSe* в ПММА измеренные при различных условиях возбуждения

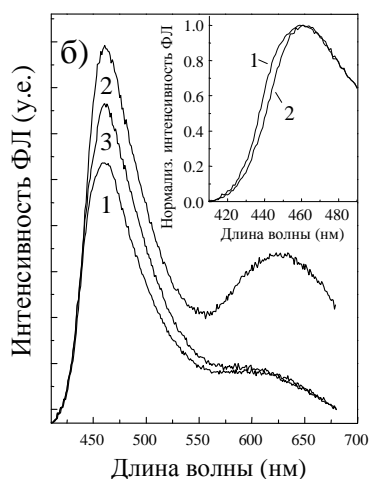
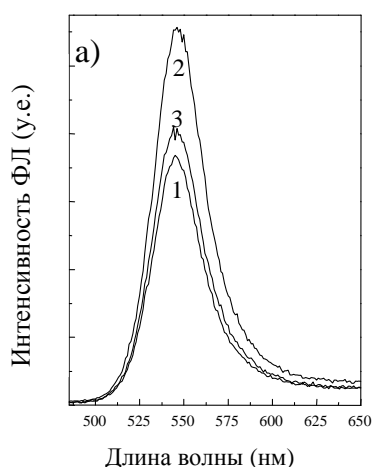


Рисунок 2. Спектры ФЛ нанокристаллов *CdSe* в ПММА (а) и нанокристаллов *CdS* без матрицы (б): 1 – при атмосферном давлении; 2 – вакуум ($P=10^{-4}$ мбар); 3 – после возвращения к атмосферному давлению. Вставка – вид линии ФЛ при атмосферном давлении (1) и в вакууме (2)

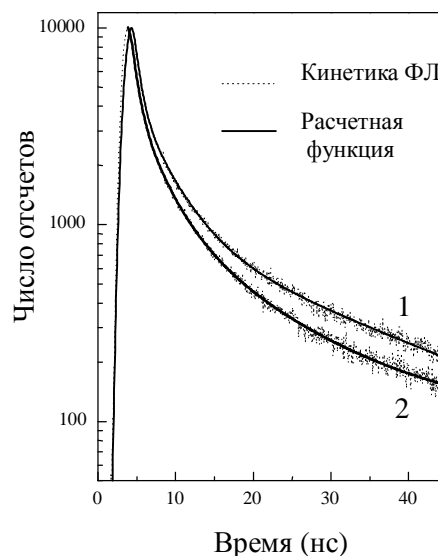


Рисунок 4. Кинетика люминесценции и расчетная кривая нанокристаллов *CdSe*/ПММА при $\lambda_{exc} = 375$ нм (1) и 485 нм (2)

ственно, был оценен используя значения E_I и подтвержден анализом данных рентгеновского малоуглового рассеяния. В спектре люминесценции нанокристаллов *CdSe* наблюдается выраженный пик на длине волны 545 нм (рис. 2а) с шириной на половине высоты 30 нм (124 мэВ). Для нанокристаллов *CdS* наблюдались 2 пика (рис. 2б): один вблизи края полосы поглощения (высокоэнергетический (ВЭ) пик с λ_{max} на 460 нм, ширина на половине высоты 46 нм (270 мэВ)) и очень широкий низкоэнергетический (НЭ) пик.

Так же было замечено, что вид спектра ФЛ для нанокристаллов *CdSe*/ПММА зависит от условий возбуждения. Мы наблюдали ярко выраженный сдвиг полосы ФЛ в коротковолновую область с ростом длины волны возбуждения (рис. 3). При увеличении длины волны возбуждения от 420 до 510 нм, спектральное расстояние между максимумами полосы ФЛ и пика поглощения, соответствующего электронно-дырочному переходу, изменилось с 140 мэВ до 120 мэВ. Для того, чтобы выяснить характер рекомбинационных процессов, происходящих при различных условиях возбуждения, были

для ПУ нанокристаллов *CdS* и для *CdSe*/ПММА соответ-

проведены измерения временной зависимости спада ФЛ при

Мы предполагаем, что ВЭ пик ФЛ в спектре образца ПУ нанокристаллов **CdS** и ФЛ полоса для пленок с нанокристал-

Таблица 1

Многоэкспоненциальные расчетные параметры для спада ФЛ в образце **CdSe**/ПММА на длине волны излучения 550 нм. Приращение времени составляло 0.0523 нс/канал

λ_{exc} (нм)	τ_1 (нс)	α_1	τ_2 (нс)	α_2	τ_3 (нс)	α_3	χ^2
375	0.74±0.05	0.77	4.11±0.15	0.19	26.66±0.68	0.04	1.13
485	0.88±0.15	0.70	3.45±0.36	0.23	13.43±0.91	0.07	1.00

различных длинах волн возбуждения, а именно, $\lambda_{exc} = 375$ нм и 485 нм (рис.4). Зависимость затухания ФЛ для обоих длин волн возбуждения оказалась многоэкспоненциальной. Полученные параметры затухания приведены в таблице 1.

Так же мы наблюдали значительный рост интенсивности ФЛ для всех образцов при снижении давления до 10^{-4} мбар. Для спектров нанокристаллов **CdSe** максимальное усиление ФЛ (ΔI) составило 35% от исходной интенсивности пика. Для ПУ **CdS** рост составил 29% и 62% от исходной интенсивности ВЭ и НЭ пиков соответственно. Кроме того, в пределах погрешности эксперимента не наблюдалось влияние изменения давления на форму полосы ФЛ для образцов **CdSe**/ПММА, в то время как ВЭ пик в спектре ФЛ ПУ **CdS** нанокристаллов стал уже при достижении вакуума (см. вставку на рис. 2б). Уменьшение ширины на половине высоты составило около 50 мЭВ, что значительно превышает пределы погрешности эксперимента (~2 мЭВ). Так же предпринималась попытка исследовать эффект изменения давления на спектрах пропускания в данных образцах, однако такой ярко выраженный эффект, как в случае ФЛ, не наблюдался.

Установлено, что явление повышения интенсивности ФЛ при понижении давления является обратимым. При возвращении к атмосферному давлению наблюдается постепенное снижение интенсивности ФЛ, хотя исходное значение не достигается (рис. 2, кривая 3).

3. ОБСУЖДЕНИЕ

Большая величина полуширины полосы ФЛ и значительный сдвиг линий ФЛ по отношению к пикам поглощения (сдвиг Стокса: ~190 мЭВ для ПУ нанокристаллов **CdS** и ~120 мЭВ для **CdSe**/ПММА), позволяют заключить, что пики ФЛ не могут быть отнесены к прямой электронно-дырочной рекомбинации. Такая большая величина сдвига Стокса наблюдалась прежде для систем **CdS** [9] и **CdSe** [10] в стеклянной матрице. Иногда она объяснялась увеличением электрон-фононного взаимодействия в нанокристаллах [9]. Однако, для этого необходимо нереальное значение параметра Хуанга-Риса, и поэтому данное объяснение выглядит очень маловероятным. При другом подходе [10] принимался во внимание эффект широкого разброса размеров нанокристаллов. В условиях неселективного возбуждения наибольшей величиной квантового выхода ФЛ будут обладать самые крупные наночастицы ($\sim R^3$). С другой стороны, все нанокристаллы дают вклад в поглощение в соответствии с разбросом по размерам. При таких условиях большую величину сдвига Стокса можно было бы объяснить наличием "темных" и "светлых" возбужденных состояний [10,11]. Спектральная дистанция между пиками поглощения и ФЛ может, в этом случае, составлять несколько десятков мЭВ [11]. Однако ни один из этих эффектов не может объяснить сдвиг более чем на 100 мЭВ для средних размеров нанокристаллов, как в нашем случае.

лами **CdSe** могут быть связаны с излучательной рекомбинацией электрона, локализованного в нанокристалле, и дырки захваченной на неглубокий акцепторный уровень. Благодаря большому отношению площади поверхности к объему нанокристаллов, возбужденный электрон или дырка могут быть легко захвачены поверхностными ловушками. Поверхность может содержать адсорбированные примесные атомы или молекулы, которые также могут создавать подобные мелкие ловушки.

Важно заметить, что поверхностные состояния должны быть акцепторного типа, т.к. энергия пика ФЛ больше энергии запрещенной зоны объемного кристалла. Только квантовое ограничение электронов, а не дырок, может объяснить этот голубой сдвиг. Таким образом, захваченной на ловушку частицей должна быть именно дырка.

Если скорость захвата будет больше скорости прямой рекомбинации, то в спектре стационарной ФЛ не должна быть видна полоса, связанная с прямой электронно-дырочной рекомбинацией. Это объяснение предлагалось авторами [12], на основе исследования кинетики ФЛ. Данные наших измерений кинетики ФЛ подтверждают эту интерпретацию, так как все полученные характеристики времени затухания находятся в наносекундном масштабе времени. Прямая рекомбинация характеризуется временем затухания примерно в 10 пикосекунд [12], что выше разрешения нашей установки. Перекрытие электронных состояний нанокристаллов с поверхностными приводит к существенному росту времени спада ФЛ [14], что мы и наблюдали в наших измерениях.

Сдвиг пика ФЛ в высокоэнергетическую область спектра при увеличении длины волны возбуждения (рис. 3) объясняется разбросом размеров нанокристаллов в образцах **CdSe**/ПММА, если предположить, что нанокристаллы разных размеров дают вклад в разные части спектра ФЛ. Это объяснение подтверждается тем фактом, что характеристики времени спада ФЛ уменьшаются при увеличении длины волны возбуждения (табл. 1), так как время спада уменьшается при уменьшении размеров нанокристаллов [3].

Ранее было показано, что в случае объемного кристалла **CdS** квантовый выход ФЛ зависит от концентрации хемисорбированных кислородом молекул [15]. Атмосферный кислород легко может адсорбироваться на поверхности полупроводника в виде слабо связанного комплекса (физическая адсорбция) или сильно хемисорбированных O^- или O_2^- анионов [16]. Так как пленка ПММА частично проницаема для воздуха, то кислород может достигать поверхности нанокристаллов. Мы предполагаем, что физический адсорбированный кислород захватывает электрон из фотогенерированной электронно-дырочной пары и трансформируется в анион кислорода (хемисорбированное состояние). Далее, оставшаяся дырка безызлучательно рекомбинирует с захваченным электроном, уменьшая, таким образом, величину излучательной рекомбинации. Сочетание таких действий как понижение давления и УФ облучение может послужить причиной уменьше-

ния концентрации кислорода на поверхности нанокристалла [17]. Обратный адсорбционный процесс может занять несколько минут после возвращения к атмосферному давлению, что может объяснить лишь частичное восстановление исходной интенсивности ФЛ за время проведения эксперимента.

Если предложенная модель справедлива, мы не можем ожидать влияния давления на скорость рекомбинации. Для того, что бы проверить это допущение, были проведены дополнительные измерения спада ФЛ при атмосферном давлении и в вакууме, но заметных изменений в значениях характеристик времени спада с понижением давления обнаружено не было. Это означает, что основной механизм рекомбинации не изменяется. Таким образом, эффект зависимости интенсивности ФЛ от давления связан с добавлением/удалением безызлучательных рекомбинационных центров, без влияния на процесс прямой излучательной рекомбинации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из анализа спектров поглощения, стационарной ФЛ и кинетики ФЛ двух типов образцов с нанокристаллами следует, что интенсивный пик люминесценции вблизи пика поглощения, обусловлен рекомбинацией электрона, локализованного в нанокристалле, и дырки, захваченной на мелком акцепторном состоянии.

Наблюдаемый рост интенсивности ФЛ в образцах с нанокристаллами *CdS* и *CdSe* при понижении давления может быть объяснен десорбцией молекул атмосферных газов (кислорода). Этот эффект является обратимым и может быть использован для создания газовых датчиков. Для этой цели более предпочтительными являются образцы с плотноупакованными нанокристаллами.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. L. Spanhel, M. Haase, H. Weller and A. Henglein, J. Am. Chem. Soc., 109, 5649. - 1987.

2. N. Chestnoy, T.D. Harris, R. Hull and L.E. Brus, J. Phys. Chem., 90, 3393. - 1986.
3. M. O'Neil, J. Marohn and G. McLendon, J. Phys. Chem., 94, 4356. - 1990.
4. M.G. Bawendi, P.J. Carrol, W. Wilson and L. Brus, J. Chem. Phys., 96, 946. - 1992.
5. T. Dannhauser, M. O'Neil, K. Johansson, D. Whitten and G. McLendon, J. Phys. Chem., 90, 6074. - 1986.
6. R.R. Chandler and J.L. Coffey, J. Phys. Chem., 95, 4. - 1991.
7. C.B. Murray, D.J. Norris and M.G. Bawendi, J. Am. Chem. Soc., 115, 8706. - 1993.
8. D.J.S. Birch and R.E. Imhof., in Topics in Fluorescence Spectroscopy, Vol.1., Ed. J.R. Lakowicz, Plenum Press, New York, 1991, p. 1.
9. W. Chen, Z.G. Wang, Z.J. Lin and L.Y. Lin, Solid State Comm., 101, 371. - 1997.
10. Al. L. Efros, M. Rosen, M. Kuno, M. Nirmal, D. J. Norris and M. Bawendi, Phys. Rev. B, 54, 4843. - 1996.
11. M. Chamarro, M. Dib, V. Voliotis, A. Filoramo, P. Roussignol, T. Gacoin, J. P. Boilot, C. Delerue, G. Allan and M. Lannoo, Phys. Rev. B, 57, 3729. - 1998.
12. V. Klimov, P. Haring Bolivar and H. Kurz, Phys. Rev. B., 53, 1463. - 1996.
13. C.R. Kagan, C.B. Murray, M. Nirmal and M.G. Bawendi, Phys. Rev. Lett. 76, 1517. - 1996.
14. P. Lefebvre, H. Methieu, J. Allegre, T. Richard, A. Combettes-Roos, M. Pauthe and W. Granier, Semicond. Sci. Technol., 12, 958. - 1997.
15. G. Heine and K. Wandel, Phys. Stat. Sol. (a), 19, 415. - 1973.
16. S.R. Morrison, Sensors and Actuators, 11, 283. - 1987.
17. R. Schubert and K.W. Boer, J. Phys. Chem. Solids, 32, 77. - 1971.

УДК 535.337

Тарасюк Н.П., Гладыщук А.А.

МЕТОД РАСЧЕТА ЭКСИТОННЫХ СПЕКТРОВ ОТРАЖЕНИЯ

ВВЕДЕНИЕ

Широкомасштабные исследования оптических спектров экситонов в полупроводниковых кристаллах вызваны в первую очередь потребностями бурно развивавшейся оптической и квантовой электроники.

В исследовании полупроводников особое место занимает анализ спектров отражения, позволяющий изучить энергетическую структуру полупроводниковых кристаллов. Наибольшее распространение получил метод подгонки вычисляемых по формулам Френеля [1] кривых экситонного отражения к экспериментальным спектрам. Из сравнения расчетных и экспериментальных спектров можно оценить все основные параметры свободных экситонов: параметр затухания Γ , фоновую диэлектрическую проницаемость ϵ_0 , резонансную энергию экситонного осциллятора, поляризуемость $4\pi\alpha$ и другие параметры [2–6].

В настоящей работе проведен анализ спектров отражения нанокристаллов *GaN* и *CuInSe₂* в области свободных экс-

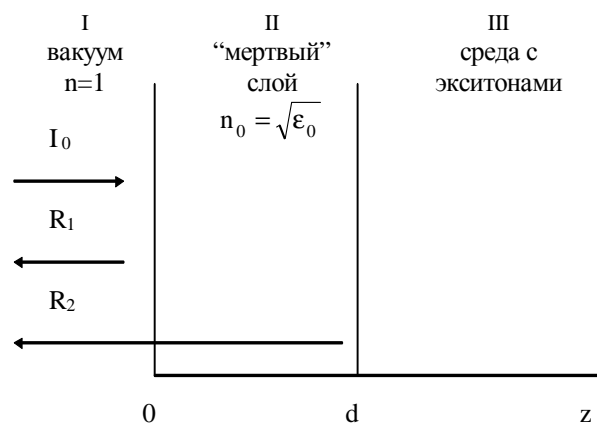


Рисунок 1. Модель переходного экситонного слоя, содержащая однородный "мертвый" слой с коэффициентом преломления n_0 и толщиной d

Тарасюк Николай Петрович. Ассистент каф. физики Брестского государственного технического университета.

Гладыщук Анатолий Антонович. К. ф.-м. н., доцент, зав. каф. физики Брестского государственного технического университета.

Беларусь, БГТУ, 224017, г. Брест, ул. Московская 267.