

Ракович Ю.П., Гладышук А.А., Артемьев А.В.

## НЕЛИНЕЙНЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКРИСТАЛЛОВ CdSe

## ВВЕДЕНИЕ

Изучение оптических свойств нанокристаллов (НК) полупроводниковых соединений  $A_2B_6$  представляет большой интерес как с точки зрения исследования фундаментальных физических свойств низкоразмерных систем, так и в связи с возможностью использования НК при разработке нелинейных оптических устройств. Интенсивные экспериментальные и теоретические исследования эффектов в системах наночастиц позволили установить основные механизмы их линейных и нелинейных оптических свойств, продемонстрировать или предсказать их существенное отличие от явлений в объемных кристаллах.

Согласно теоретическим предсказаниям [1,2], пространственное ограничение электронов в пределах нанокристалла должно приводить к значительному возрастанию силы осциллятора экситонного перехода и, как следствие, к усилению оптической нелинейности по сравнению с объемным кристаллом. Вследствие полностью взаимосвязанного движения электрона и дырки, каждый кристаллит ведет себя как идеальная двухуровневая система, оптические нелинейные эффекты в которой являются результатом создания фотогенерированной электронно-дырочной пары и последующего ее взаимодействия с различными возмущениями внутри квантовой точки.

Поскольку возможность практического использования нанокристаллов в нелинейно-оптических устройствах определяется величиной нелинейной оптической восприимчивости  $\chi^{(3)}$ , большинство экспериментальных исследований, выполненных к настоящему времени было посвящено определению этой величины с использованием различных видов экспериментальной техники. Данные, полученные из экспериментов по четырех волновому смешиванию и Z-сканированию, выполненных на стеклах, допированных нанокристаллами  $CdS_xSe_{1-x}$  позволили не только оценить эффективное значение амплитуды  $\chi^{(3)}$  ( $10^{-8}$ - $10^{-9}$  СГСЕ), но также получить информацию о спектральной зависимости и фазе нелинейной оптической восприимчивости [3-6]. Было показано [7], что в согласии с предсказаниями теории [8] в режиме сильного конформирования нелинейная восприимчивость наночастиц существенно возрастает при уменьшении размера квантовых точек.

Однако, не смотря на большое число выполненных исследований, до настоящего времени все еще нет однозначного понимания механизмов формирования нелинейных эффектов в нанокристаллах. Так, вопреки теоретическим предсказаниям [1,2], измеренная величина нелинейной восприимчивости  $\chi^{(3)}$  только незначительно превышает значения, полученные при исследовании объемных полупроводниковых кристаллов [9,10]. Существуют и явные расхождения в опубликованных результатах. В работе [11], вопреки выводам теории [1], сообщается об отсутствии какой-либо зависимости нелинейной оптической восприимчивости от концентрации нанокристаллов CdS в матрице органического стекла, а в работе [7] обна-

ружено, что с ростом процентного содержания нанокристаллов возрастает и нелинейная часть коэффициента преломления.

В настоящей работе приведены результаты измерений нелинейного показателя преломления тонких пленок полиметилметакрилата (ПММА), содержащих почти монодисперсные нанокристаллы CdSe с концентрацией полупроводникового соединения в матрице от 5 до 35%.

## 1. ЭКСПЕРИМЕНТ

НК CdSe были синтезированы по методу, описанному в [12]. После синтеза коллоидальный раствор НК был подвергнут дефлегмации для получения нанокристаллов с предельно малым разбросом размеров. После этого фаза, содержащая НК CdSe, была осаждена в метаноле при комнатной температуре и перерастворена в хлороформе с соответствующим количеством ПММА. Тонкие пленки ПММА, содержащие НК CdSe были получены после нанесения раствора на кварцевые подложки и высушивания при комнатной температуре. Объемная фракция  $f$  нанокристаллов CdSe в исследованных образцах определялась из соотношения масс реагентов, используемых в процедуре синтеза.

Спектры поглощения были измерены с использованием спектрального комплекса Shimadzu UV-3101 PC с разрешением 0.3 нм. Для измерения нелинейного показателя преломления в данной работе использовалась методика четырехволнового смешивания в двухлучевой геометрической конфигурации. В качестве источника излучения использовалась вторая гармоника импульсного  $Nd^{3+}:YAG$  лазера ( $\lambda=530$  нм). Пространственное распределение интенсивности по профилю лазерного луча было почти гауссовым. Длительность импульса составляла 7 нс, частота повторения импульса 10 Гц. Лазерный луч разделялся на два луча одинаковой максимальной интенсивности ( $75$  кВт/см<sup>2</sup>), которые затем фокусировались линзой в пятно с диаметром примерно 250 мкм. Синхронизация во времени обеспечивалась с помощью подвижной оптической линии задержки. Оптический сигнал, генерированный в образце за счет самодифракции, регистрировался с помощью CCD камеры. Для этого использовалась двухлинзовая система с диафрагмой, обеспечивающая измерение сигнала в направлении первого порядка дифракции, определяемом согласно условию Брэгга:  $k_D^{+1} = 2k_1 - k_2$  (где  $k_1$  и  $k_2$  – волновые вектора падающих лучей).

## 2. ЛИНЕЙНЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

В спектрах поглощения всех исследованных образцов (рис. 1.) отчетливо видны узкие полосы резонансов, соответствующие переходам между квантованными электронно-дырочными состояниями. Край поглощения значительно (~280 нм) сдвинут в коротковолновую область по сравнению с объемным CdSe, что является следствием эффекта размерного квантования. С ростом концентрации нанокристаллов в матрице от 5% до 35% пики поглощения становятся менее

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

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

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

Артемьев А.В. НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета. 220080, г. Минск, ул. Ленинградская 14.

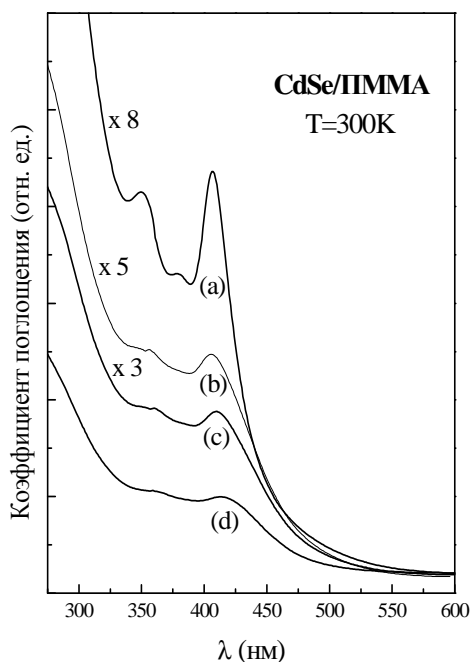


Рисунок 1. Спектры поглощения НК *CdSe* в матрице ПММА с концентрацией наночастиц 3% (а), 14% (б), 25% (с) и 43% (д)

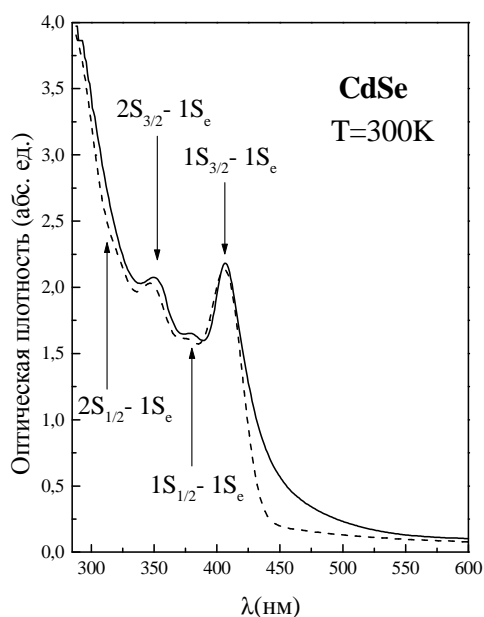


Рисунок 2. Экспериментальный (сплошная кривая) и рассчитанный по формуле (1) спектры поглощения НК *CdSe*

выраженными, т.е. наблюдается постепенный переход от спектра, присущего системе изолированных кластеров *CdSe* (рис. 1,а) к спектру делокализованных электронных состояний, содержащему только слабо выраженную полосу поглощения с максимумом 416 нм (рис. 1,с) [12].

В таблице 1 приведены величины коэффициентов поглощения  $\alpha$  на длине волны 406 нм (3.053 эВ) для разного процентного содержания НК *CdSe* в ПММА матрице. Эта длина волны соответствует максимуму первого пика поглощения.

Для того чтобы оценить средний размер наночастиц  $\bar{r}$  и установить соответствие между наблюдаемыми полосами поглощения и электронной структурой нанокристаллов, было проведено моделирование измеренных спектров поглощения, согласно формуле [13]

$$\alpha(\hbar\omega) = A \sum_{ln} (2l+1) \left( \frac{\mu\bar{r}}{\hbar^2 k_{ln}^2} \right) \left( \frac{2\mu(\hbar\omega - E_g)}{\hbar^2 k_{ln}^2} \right)^{\frac{3}{2}} P\left(\frac{r}{\bar{r}}\right) \quad (1)$$

где  $A$  – константа,  $k_{ln} = \varphi_{ln} / r$ ,  $\varphi_{ln}$  – корни функции Бесселя, соответствующие значениям орбитального и главного квантовых чисел,  $\mu$  – приведенная эффективная масса электронно-дырочного состояния,  $E_g$  – ширина запрещенной зоны,  $P(r/\bar{r})$  – функция распределения нанокристаллов по размерам (распределение Гаусса). Величины  $E_g$  и  $\bar{r}$  были использованы как параметры в процедуре фитинга. Результаты моделирования и идентификации оптических переходов представлены на рис. 2. Было определено, что средний радиус наночастиц *CdSe* в исследованных образцах составляет  $16 \text{ \AA}$  при среднем отклонении от этого значения  $0.6 \text{ \AA}$ . Установлено также, что величина однородного уширения полос поглощения не превышает 20 мЭВ.

### 3. НЕЛИНЕЙНЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Согласно описанной выше экспериментальной методике величина нелинейной оптической восприимчивости третьего порядка  $\chi^{(3)}$  определялась из величины дифракционной эффективности в первом порядке дифракции, т.е. из отношения интенсивности сигнала в первом порядке дифракции  $I_D$  к интенсивности одного из падающих на образец лучей  $I_1$  [11]:

$$\eta_1 = \frac{I_D}{I_1} = \left( \frac{\pi\Delta n d}{\lambda} \right)^2 = \left( \frac{\pi\Delta n d}{\lambda} \right)^2 + \left( \frac{\pi\Delta\alpha}{4} \right)^2, \quad (2)$$

где  $d$  – толщина образца. Предварительные измерения, выполненные с помощью спектроскопии, Z-сканирования показали, что при использованной низкой интенсивности лазерного излучения не наблюдается каких-либо изменений поглощения, а индуцируется только изменение показателя преломления, величина которого  $\Delta n$  связана с  $\chi^{(3)}$  соотношением:

$$\Delta n = \chi^{(3)} \frac{4\sqrt{I_1 I_2}}{n^2 \epsilon_0 c}, \quad (3)$$

где  $I_1$  и  $I_2$  – это интенсивности двух падающих лучей,  $n$  – это показатель преломления,  $\epsilon_0$  – это диэлектрическая постоянная.

Полученные таким образом значения  $\chi^{(3)}$  для образцов с разной концентрацией НК *CdSe* приведены в таблице 1 и представлены на рис. 3, из которого видно, что с ростом концентрации НК *CdSe* величина  $\chi^{(3)}$  изменяется линейно, согласно зависимости:

$$\chi^{(3)} = 1.25 \times 10^{-10} + 2.44 \times 10^{-10} f. \quad (4)$$

Эта линейная зависимость означает, что нелинейность, обусловленная каждым отдельным нанокристаллом, содержащимся в матрице ПММА, не изменяется с концентрацией наночастиц. На этом основании можно разделить вклады в оптическую нелинейность от нанокристаллов и от матрицы и записать для системы *CdSe*/ПММА следующее выражение:

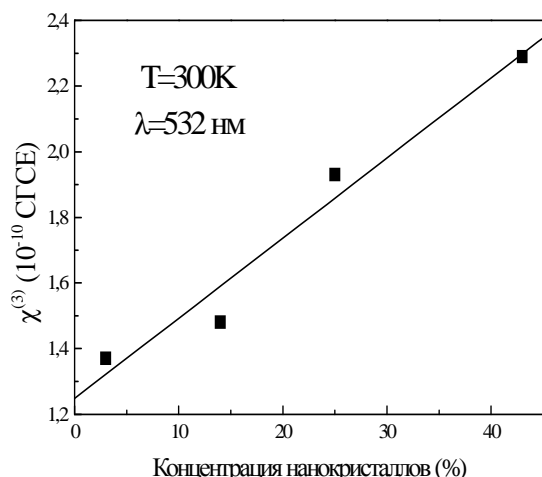


Рисунок 3. Величина нелинейной оптической восприимчивости третьего порядка системы *CdSe*/ПММА в зависимости от процентного содержания НК в матрице

$$\chi^{(3)} = f\chi_{CdSe}^{(3)} + (1-f)\chi_{ПММА}^{(3)} = f(\chi_{CdSe}^{(3)} - \chi_{ПММА}^{(3)}) + \chi_{ПММА}^{(3)} \quad (5)$$

При  $f = 0$  величина  $\chi^{(3)}$  соответствует нелинейной оптической восприимчивости ПММА, а при  $f = 1$   $\chi^{(3)}$  представляет собой восприимчивость, нормализованную на единицу объема, полностью заполненного нанокристаллами *CdSe* с радиусом 1.6 нм:

$$\chi_{CdSe}^{(3)} = 3.69 \times 10^{-10} \text{ CGSE} \quad (6)$$

Среда, обладающая нелинейностью керровского типа, характеризуется нелинейным показателем преломления  $n_I$ , величина которого определяется изменением показателя преломления  $\Delta n$  единицы объема образца, индуцированного лазерным излучением с интенсивностью  $I$ :

$$\Delta n = n_I \cdot I \quad (7)$$

Величина  $n_I$  связана с нелинейной восприимчивостью третьего порядка следующей формулой [14]:

$$n_I \left( \frac{\text{см}^2}{\text{Вт}} \right) = \frac{1.2 \cdot 10^5 \pi^2}{n_0^2 c (m/c)} \chi^{(3)} (\text{CGSE}), \quad (8)$$

где  $n_0$  – показатель преломления,  $c$  – скорость света.

Таблица 1  
Результаты измерения коэффициента линейного поглощения  $\alpha$ , нелинейной оптической восприимчивости третьего порядка  $\chi^{(3)}$  и нелинейного показателя преломления  $n_I$  в ПММА пленках с разной концентрацией нанокристаллов *CdSe*

Концентрация (%)	$\alpha$ ( $10^3 \text{ см}^{-1}$ )	$\chi^{(3)}$ ( $10^{-10}$ CGSE)	$n_I$ ( $10^{-13} \text{ см}^2/\text{Вт}$ )
3	7.14	1.37	7.99
14	1.32	1.48	8.64
25	1.75	1.93	11.27
43	3.11	2.29	13.37

В таблице 1 приведены рассчитанные по формуле (8) значения  $n_I$  для разных концентраций НК *CdSe* в ПММА матрице. Согласно (8), величина  $n_I$  для единицы объема полно-

стью заполненного нанокристаллами *CdSe* с радиусом 1.6 нм составляет

$$n_I|_{CdSe} = 2.15 \times 10^{-12} \text{ см}^2/\text{Вт}. \quad (9)$$

Довольно сложно провести сравнение результатов, полученных в данной работе с данными, опубликованными в литературе, поскольку величина оптической нелинейности зависит от многих параметров: коэффициента поглощения образца, материала матрицы, концентрации нанокристаллов, от их размера и от режима измерения (фемто-, пико- или наносекундная спектроскопия, резонансное или нерезонансное возбуждение). Большая часть проведенных исследований нелинейных свойств были выполнены на оксидных силикатных стеклах, содержащих нанокристаллы сульфида, сульфоселенида и теллурида кадмия. Концентрация соединений  $A_2B_6$  в таких стеклах, как правило, не превышает 1% в силу из низкой растворимости в силикатных матрицах. Полученные в данной работе значения  $n_I$  более чем на два порядка превышают величину нелинейности, измеренную для микрокристаллов *CdSe* в *SiO2* матрице [15] и сравнимы по величине с данными, полученными в условиях нерезонансного возбуждения для нанокристаллов *CdS*, содержащихся в стеклянной матрице [16]. Таким образом, получено прямое экспериментальное подтверждение теоретическому предсказанию о возрастании нелинейного отклика нанокристаллов при уменьшении их размеров.

#### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- Hanamura E. Very large optical nonlinearity of semiconductor microcrystallites/ Phys. Rev. B. 1988. - Vol. 37. - no. 3. - P.1273-1279.
- Bellequie L., Banyai L. Third-order nonlinear susceptibility of large semiconductor microcrystallites/ Phys. Rev. B. 1993. - Vol.47. - no. 8. - P.4498-4507.
- Roussignol P., D. Ricard D., Flytzanis C. Nonlinear optical properties of commercial semiconductor-doped glasses/ Appl. Phys. A. 1987. - Vol.44. - P.285-292.
- Acioli L.H., Gomes A.S.L., Rios-Leite J.R., de Araujo C.B. Ultrafast  $\chi^{(3)}$ -related processes in semiconductor doped glasses/ IEEE J. Quant. Electronics. 1990. - Vol.26. - no. 7. - P.1277-84.
- Woggon U. and Portune M. Femtosecond dephasing in *CdS* quantum dots determined by nondegenerate four-wave mixing/ Phys. Rev. B 1995. - Vol.51. - no. 7. - P.4719-4722.
- Rogers DC. Manning RJ. Ainslie BJ. Cotter D. Yates MJ. Parker JM. Morgan S. Concentration dependence of nonresonant nonlinearity in *CdS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>* doped glasses/ IEEE Photonics Technology Letters. 1994. - Vol. 6. - no. 8. - P.1017-1019.
- Rogers DC. Manning RJ. Ainslie BJ. Cotter D. Yates MJ. Parker JM. Morgan S. Concentration dependence of nonresonant nonlinearity in *CdS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>* doped glasses/ IEEE Photonics Technology Letters. 1994. - Vol. 6. - no. 8. - P.1017-1019.
- Schmitt-Rink S., Miller D.A.B., Chemla D.S. Theory of linear and nonlinear optical properties of semiconductor microcrystallites/ Phys. Rev. B. 1987. - Vol. 35. - P.8113-25.
- Brus L. Quantum Crystallites and Nonlinear Optics/ Appl. Phys. 1991. - Vol. A 53. - P.465-474.
- Борщ А.А., Бродин М.С., Крупа Н.И. и др. Измерение коэффициентов нелинейного показателя преломления в кристалле *CdS* методом нелинейной рефракции/ ЖЭТФ. - 1978. - Т.75. - вып. 7. - С.82-87.
- Othmani A., Plenet J.C., Berstein E., Bovier C., Dumas J., Riblet P., Gilliot P., Levy R., Grun J.B. Nanocrystals of *CdS* dispersed in a sol-gel silica glass: optical properties/ J. Cryst. Growth 1994. - Vol.144. - P.141-149.

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<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>*/ Оптика и спектроскопия 1997. - Т. 82. - № 3. - С.427 – 429.
16. Shinjima H., Yumoto J., Usegi N. Size dependence of optical nonlinearity of *CdS* 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

$\tau_i$  - время спада ФЛ,  $\alpha_i$  - 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.