

## НЕЛИНЕЙНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В НАНОРАЗМЕРНЫХ СТРУКТУРАХ CdSe/ПЭТФ

*Показана возможность использования фотомодуляционной спектроскопии для измерения спектральных зависимостей нелинейных оптических параметров тонкопленочных структур пониженной размерности.*

*Приведены результаты исследования нелинейных явлений, наблюдаемых в наноразмерных структурах CdSe/ПЭТФ. Установлено, что основными механизмами, обуславливающими их высокую оптическую нелинейность, могут быть фотоэдс, возникающая между противоположными поверхностями пленки вследствие неоднородного поглощения света, и захват неравновесных носителей заряда на уровни поверхностных состояний кристаллитов CdSe и их последующая активация. При этом увеличение температуры за счет нагрева пленки при поглощении излучения является недостаточным для достижения регистрируемого изменения ее оптических характеристик, более того, изменение показателя преломления вдали от края поглощения не может носить тепловой характер, поскольку имеет иной знак.*

### Введение

Исследования "быстрой" оптической нелинейности в полупроводниковых наноструктурах пониженной размерности обусловлены возможностью их широкого применения в устройствах обработки информации [1]. Интерес к изучению систем пониженной размерности связан с зависимостью их физических и химических свойств от размеров нанокластеров и проявлением поверхностных эффектов вблизи границ раздела фаз. Огромным разнообразием свойств характеризуются фотохимические процессы в полупроводниковых наночастицах (кристаллитах), находящихся в полимерной матрице. В настоящее время такие и различного рода

композиционные материалы привлекают пристальное внимание исследователей [2], что обусловлено возможностью управления их оптическими свойствами путем варьирования размерами кристаллитов и объемной концентрацией фракции исследуемого вещества [2]. Кроме того, композиционные материалы, созданные на базе стекол и полимерных материалов, обладают более короткими временами нелинейного отклика, просты в изготовлении и дешевле кристаллов.

Настоящая работа посвящена исследованию методами фотомодуляционной спектроскопии композиционных материалов с позиции перспективы их использования в нелинейной оптике.

### Методика эксперимента

Оптические методы исследования зарекомендовали себя как наиболее информативные методы изучения структур пониженной размерности [1, 3], при этом модуляционная спектроскопия позволяет изучать спектры со слабо выраженной структурой полос поглощения. Нелинейные оптические свойства тонкопленочных структур были исследованы методами фотомодуляционной спектроскопии, которые являются дифференциальными, неразрушающими и бесконтактными [3]. Объектом исследования служили тонкопленочные структуры CdSe/ПЭТФ, полученные методом послойного вакуумного напыления на стеклянную подложку. Объемная концентрация полупроводника в пленке была равна ~ 50 об. %. Ширина запрещенной зоны  $E_g$  тонкопленочных структур составляла величину порядка 2 эВ. Вкрапления CdSe представляли собой кристаллиты со средним диаметром около 6 нм, оцененным по величине голубого сдвига в спектрах поглощения [4]. Толщина пленок была равна ~ 0,8 мкм. Фотомодуляционные спектры пропускания измерялись с помощью известного метода [3]. В качестве источника модулирующего излучения использовался гелий-неоновый лазер с длиной волны  $\lambda_{\text{pump}} = 633$  нм и аргоновый лазер с длиной волны  $\lambda_{\text{pump}} = 488$  нм. Плотность мощности лазерного излучения на поверхности образца составляла около 1 Вт/см<sup>2</sup>. Для исключения влияния неравномерности засветки на результаты измерений диаметр лазерного пучка на поверхности образца в несколько раз превышал диаметр зондирующего пучка. Определение фотоиндуцированных оптических постоянных тонкой пленки осуществлялось при размещении образца под двумя различными углами к направлению распространения зондирующего света. При нормальном угле падения зондирующего света на образец определялись интерференционные особенности спектров, которые использовались при определении фотоиндуцированных изменений оптических констант  $\Delta n$  и  $\Delta k$  [5] в области прозрачности, где  $n$  и  $k$  – показатели преломления и поглощения пленки соответственно. Размещение образца под углом Брюстера к направлению распространения зондирующего света позволяло исключить интерференционные осцилляции фотомодуляционного пропускания  $\Delta T/T$  и более точно определить  $\Delta k(\lambda)$  во всем исследуемом спектральном диапазоне,  $\Delta n$  рассчитывали, используя известные соотношения Крамерса – Кронига [3]. Пучки накачки и дополнительной немодулированной подсветки направлялись на образец под углом, близким к нормальному. Постоянная немодулированная подсветка осуществлялась излучением полупроводниковых лазеров с длинами волн  $\lambda_{L1} = 635$  нм и  $\lambda_{L2} = 670$  нм, а в области длин волн  $\lambda_{L3} \geq 700$  нм и выше – лампой накаливания с цветным светофильтром КС19. Плотность мощности подсветки приблизительно в десять раз ниже плотности мощности возбуждения. Измерения проводились при комнатной температуре. Необратимых изменений в спектре пропускания пленки при такой интенсивности света не регистрировалось.

Спектры  $\Delta T(\lambda)$  и  $T(\lambda)$  записывались последовательно, а величина  $\Delta T/T$  находилась как их отношение [5]. Показатель преломления  $n(\lambda)$  и коэффициент поглощения  $k(\lambda)$  пленки рассчитывались по методу огибающих для спектров пропускания с использованием известного выражения для  $T(n, k, d, \lambda)$  [5].

## 2. Исследование оптической нелинейности и обсуждение результатов

Достаточно полно к настоящему времени изучена оптическая нелинейность стекол с диспергированными микрокристаллами CdS и CdSe [6]. Установлено, в частности, что резонансная нелинейная восприимчивость  $\chi^{(3)}$  уменьшается с уменьшением размера полупроводниковых частиц и при  $r = 2,5 - 3$  нм может достигать  $5 \cdot 10^{-10}$  СГСЕ [6]. Время релаксации при этом также существенно уменьшается и составляет по разным оценкам

от сотен фемтосекунд [7] до десятков пикосекунд [6]. Основными механизмами "быстрой" оптической нелинейности в нульмерных структурах из полупроводников  $A_2B_6$  являются заполнение уровней размерного квантования фотогенерированными носителями заряда и эффект Бурштейна-Мосса [6]. С увеличением концентрации микрокристаллов в матрице оптическая нелинейность возрастает не только вследствие увеличения плотности упаковки активных центров, но и в результате взаимодействия и обмена энергией между ними. Экспериментально это установлено в работе [2]. Электродинамические расчеты [2] показывают, что нелинейные коэффициенты  $\chi^{(2)}$  и  $\chi^{(3)}$  тонкопленочных структур, легированных полупроводниками, должны изменяться при вариациях соотношения компонент не аддитивно.

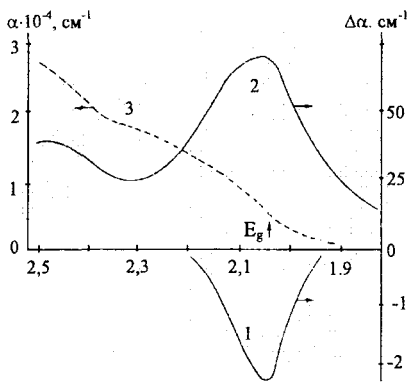


Рис. 1. Спектры фотоиндуцированного изменения поглощения пленки CdSe/ПЭТФ. 1 – длительность импульса накачки 3 пс; 2 – длительность импульса накачки 0,1 с; 3 – спектр поглощения необлученного образца

При определенных, вполне реализуемых на практике условиях, они могут быть значительно больше восприимчивостей составляющих их материалов. Исследование "быстрой" оптической нелинейности было выполнено с использованием пикосекундного спектрофотометра. Возбуждение осуществлялось лазерными импульсами с  $\lambda = 528$  нм и длительностью 3 пс, мощностью  $\approx 100$  МВт/см<sup>2</sup>. Из анализа спектра фотоиндуцированного просветления образца CdSe/ПЭТФ, снятого с задержкой в несколько пикосекунд после прохождения импульса накачки и представленного на рисунке 1 (кривая 1), а также спектров линейного поглощения и фотомодуляции образца (рисунок 1, кривые 2 и 3) видно, что дисперсия размеров кристаллитов CdSe в нем весьма значительна. При этом дифференциальный спектр поглощения, представляющий разность поглощения пленки до и после прохождения излучения накачки, типичен для нульмерных кванторазмерных структур [8]. Максимум полосы просветления совпадает с краем полосы собственного поглощения кристаллитов и положением нижнего уровня размерного квантования. Следовательно, наблюдаемая нелинейность является резонансной по своей природе, а преобладающим механизмом ее является, на наш взгляд, заполнение уровней размерного квантования фотогенерированными носителями заряда. Более высокие уровни квантования в коротковолновой части

спектра не проявляюцца, відавимо, у сувязі з большымі па параўнанню з доўгінасцю імпульсу накачкі часамі іх рэлаксацыі. Па ацэнкам [8] для крышталітаў CdSe радыусам 6 нм гэта час не прывышае 3 пс. У нашым выпадку  $r = 2,5$  нм, таму ў адпаведнасці з вынікамі [6] час жыцця высшых узроўняў размернага квантавання павінен знаходзіцца ў фемтосекундным дыяпазоне.

Вымярэнні, зробленыя метадам фотамодуляцыйнай спектроскопіі пры нармальным падзенні зондуючага пучка святла, дазваляюць вызначыць спектральную залежнасць фотамодуляцыйнага пропускання (ці адражэння). Іспользуючы апісаныя метады вызначэння фотоіндуцыраваных змяненняў аптычных канстант  $\Delta n$  і  $\Delta k$  [5] для CdSe/ПЭТФ атрыманы спектральныя залежнасці  $\Delta n(\lambda)$  і  $\Delta k(\lambda)$ , прыведзеныя на малюнку 2. Для любой доўжыні хвалі з ісследуемага дыяпазона (см. малюнак 2) можна запісаць

$$n = n_0 + n_2 I,$$

ці

$$\Delta n = n - n_0 = n_2 I, \quad (1)$$

дзе  $n_0$  – паказаль праламлення, вымераны пры  $I=0$ ,  $n_2$  – нелінейны аптычны каэфіцыент,  $I$  – інтэнсіўнасць святла накачкі, а нелінейная восприімчысць  $\chi^{(3)}$  звязана з  $n_2$  суадношэннем [9]

$$n_2 = \frac{1}{3} \left( \frac{4\pi}{n_0} \right)^2 \chi^{(3)}. \quad (2)$$

Залежнасць  $\Delta k$  і  $\Delta n$  ад мацнасці святла накачкі з'яўляецца лінейнай поблізу края забароненай зоны ў дастаткова шырокім дыяпазоне інтэнсіўнасцей святла.

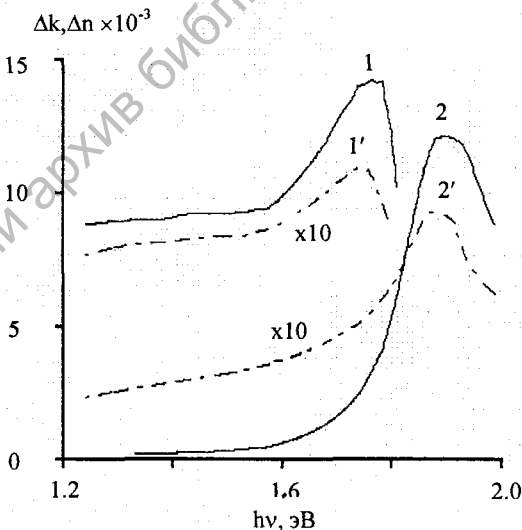


Рис. 2. Спектральная зависимость фотоиндуцированных изменений оптических констант пленки CdSe/ПЭТФ.  $\Delta n$  (кривые 1 и 1'),

$\Delta k$  (кривые 2 и 2') при  $\omega_m = 500$  Гц (пунктир)

и при 2 Гц (сплошная линия);  $\lambda_p = 488$  нм.

Зависимость фотоиндуцированного поглощения от мощности накачки вблизи края собственного поглощения также линейна. Учитывая изложенное, можно предположить, что  $\Delta T/T \sim \chi^{(3)} I$ . Однако в области прозрачности (в диапазоне, где энергия фотона меньше  $E_g$ ) наблюдаются отклонения от линейной зависимости. Под действием дополнительной подсветки регистрируется изменение фотоиндуцированного поглощения [10]. При использовании дополнительной подсветки постоянной мощности зависимость величины изменения фотоиндуцированного поглощения от мощности накачки также является нелинейной. И при увеличении мощности накачки величина этого изменения уменьшается до некоторого постоянного значения. Если же при фиксированной мощности накачки изменять мощность немодулированной подсветки, то зависимость фотоиндуцированного изменения от мощности подсветки оказывается линейной.

При проведении фотомодуляционных измерений во внешнем электрическом поле обнаружено изменение модуляционного сигнала  $\Delta T/T$ . Измерения проводились следующим образом. Модулирующим и зондирующим пучками засвечивалась щель шириной 1 мм между двумя напыленными компланарными индиевыми электродами. При приложении между ними постоянного напряжения величиной 100 В интенсивность модуляционного сигнала уменьшалась на величину порядка 10%. Эффект наблюдался только в фотопроводящих слоях. При этом протекающий между электродами переменный ток не превышал 0,1 мкА и поэтому не мог вызвать заметный разогрев образца. При смене полярности напряжения следовало сначала увеличение  $\Delta T/T$  выше значения, регистрируемого до включения поля, а затем его уменьшение до прежнего уровня.

Совокупность изложенных выше экспериментальных результатов может свидетельствовать о наличии одновременно нескольких механизмов фотоиндуцированного изменения оптических параметров исследуемых составляющей структур. Изменения показателя преломления и коэффициента поглощения, связанные с заполнением зоны проводимости и уровней размерного квантования фотогенерированными носителями, имеют иной знак и требуют гораздо большей мощности света. Увеличение температуры за счет нагрева пленки при поглощении излучения является недостаточным для достижения регистрируемого изменения ее оптических характеристик, более того изменение показателя преломления пленки вдали от края поглощения вообще не может носить тепловой характер, поскольку имеет иной знак [10].

Повышенная оптическая нелинейность многослойных структур, обладающих фотопроводимостью, влияние внешнего электрического поля на величину фотоотклика таких структур и наличие эффекта Штарка позволяют сделать вывод о существенном вкладе в регистрируемые изменения параметров тонкопленочных структур неравновесных носителей заряда. Фотоэдс, возникающая между противоположными поверхностями пленки вследствие неоднородного поглощения света может служить источником электрических полей напряженностью порядка 10 кВ/см, которые способны заметно повлиять на зонную структуру микроструктур полупроводника. Другим возможным механизмом фотомодуляции  $n$  и  $k$  может быть захват свободных носителей зарядов на энергетические уровни поверхностных состояний кристаллитов CdSe и их последующая активация.

### Заключение

Метод фотомодуляционной спектроскопии, основанный на нелинейном взаимодействии световых пучков накачки и зондирования, позволяет исследовать

оптическую нелинейность в тонкопленочных структурах пониженной размерности и измерять спектральные зависимости их нелинейных оптических параметров, учитывая при этом температурное влияние, возникающее вследствие нагрева исследуемого образца модулированным световым пучком накачки. Показано, что основной причиной повышенной оптической нелинейности в квантово-размерных структурах CdSe/ПЭТФ можно считать высокую концентрацию полупроводника в пленках при сравнительно небольшой дисперсии размеров кристаллитов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Garonenko, S.V.** Optical properties of semiconductor nanocrystal: Cambridge. – 1998. – 245 p.
2. Nonlinear-optical properties of semiconductor composite materials / Li, Y.Q. [et al.] // J. Opt. Soc. Am. B. – Vol. 6. – № 4. – 1989. – P. 814-817.
3. **Кардона, М.** Модуляционная спектроскопия / М. Кардона. – М: Мир, 1972.
4. **Борбицкий, А.С.** / А.С. Борбицкий, А.И. Войтенков, В.П. Редько // Письма в ЖТФ. – 1996. – Т. 22. – № 13. – С. 1-5.
5. **Войтенков, А.И.** Фотоиндуцированное изменение оптических констант тонких пленок / А.И. Войтенков, В.Г. Гузовский // ЖПС. – 2005, 72. – № 3. – С. 366-370.
6. **Shinojima, H.** Size dependence of optical nonlinearity of CdSSe microcrystallites doped in glass / H. Shinojima, J. Yumoto, N. Uesugi // Appl. Phys. Lett. – 1992. – Vol. 60. – № 3. – P. 298-300.
7. **Ни, Y. Z.** et al Theoretical and experimental results on Coulomb effects in semiconductor quantum dots // Phys. St. Sol. B. – 1990. – Vol. 159. – P. 249-257.
8. **Гончарова, О.В.** Оптическая нелинейность полупроводниковых микрокристаллов, сформированных в тонкопленочном диэлектрике / О.В. Гончарова, С.А. Тихомиров // Квант. Электр. – 1995. – Т. 22. – 14. – С.377-382.
9. **Гиббс, Х.** Оптическая бистабильность: Управление светом с помощью света: пер. с англ. / Х. Гиббс; под ред. Ф.В. Карпушко. – М.: Мир, 1988. – 517 с.
10. **Гузовский, В.Г.** Изменение фотомодуляционных спектров поглощения квантово-размерных CdSe / диэлектрик под воздействием света / В.Г. Гузовский, А.И. Войтенков // Письма в ЖТФ. – 2005. – Т. 31. – № 20. – С. 28-34.