## В. Г. Гузовский

## ФОТОМОДУЛЯЦИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ КВАНТОВО-РАЗМЕРНЫХ СТРУКТУР CdSe/ПЭТФ

Полупроводниковые нанокристаллы типа А<sub>2</sub>В<sub>6</sub>, диспергированные в широкозонные диэлектрики, представляют собой интересный класс объектов исследования в различных областях физики и химии. С прикладной точки зрения изучение особых оптических свойств таких структур связано с перспективами их использования в устройствах оптической обработки информации при создании пикосекундных чисто оптических и оптоэлектронных переключателей, светодиодов, лазеров, бистабильных элементов, преобразователей солнечной энергии, активных волоконных и планарных оптических волноводов и т. д. [1, 2]. Зонная структура и электронные процессы в таких системах обычно изучаются методами нелинейной оптической и абсорбционной спектроскопии, обладающими в данном случае высокой информативностью и доступностью [1]. Информационными являются также и методы модуляционной спектроскопии. Благодаря своей "дифференциальной" природе они являются высокочувствительными к оптическим переходам, выявляя более отчетливо слабые особенности, едва наблюдаемые в обычных оптических спектрах [3-5]. Очевидным преимуществом фотомодуляционной методики является недеструктивность, бесконтактность и возможность работать при любой температуре образца.

Объектом исследования служили тонкопленочные структуры  $CdSe/\Pi \exists T\Phi$  толщиной 0.8 мкм, с шириной запрещенной зоны  $E_g$  равной 2.0 эВ, полученные методом послойного вакуумного напыления на стеклянную подложку. Объемная концентрация полупроводника в пленке около 50 %, вкрапления CdSe представляли собой кристаллиты со средним размером ~6 нм, оцененным по голубому сдвигу в спектрах поглощения [6]. Фотомодуляционные спектры пропускания измерялись по стандартной методике. В качестве источника зондирующего света использовалось лампа накаливания в сочетании с монохроматором. Образец облучался промодулированным лазерным пучком с длинной волны 633 нм, плотностью мощности 0.4 Вт/см<sup>2</sup>, частота модуляции была выбрана 43 Гц, из условия получения наилучшего отношения сигнал/шум. Для того, чтобы исключить неравномерность засветки в пределах области зондирования, диаметр лазерного пучка в несколько раз превышал диаметр зондирующего пучка. Образец ставился под углом Брюстера к направлению распространения зондирующего света, чтобы исключить интерференционные осцилляции фотомодуляционного пропускания  $\Delta T/T$ , В пучки то время как накачки И

дополнительной немодулированной подсветки падали на образец под углом близким к нормальному. Постоянная немодулированная подсветка осуществлялась полупроводниковыми лазерами с длинами волн 635 и 670 нм и с плотностью мощности около 50 мВт/см<sup>2</sup>, см<sup>2</sup>, а также лампой накаливания в совокупности с цветным фильтром КС19, пропускающим свет в области от 700 нм и далее. Эта же подсветка фокусировалось в пятно по размерам сравнимым с пятном накачивающего пучка. Измерения происходили при комнатной температуре.



*Рис. 1.* Фотомодуляционный спектр  $\Delta T/T$  пропускания квантоворазмерной структуры CdSe/ПЭТФ

Измеренный фотомодуляционный спектр пропускания  $\Delta T/T$  (рис. 1) иллюстрирует возможности применения фотомодуляционнной спектроскопии для определения энергетического положения оптических переходов на краю запрещенной зоны полупроводниковой структуры. На рис.1 видны два максимума. Первый, вблизи 2.0 эВ связан с зона-зонными переходами в полупроводниковой наночастице, второй с  $hv = E_g - 0.2$  эВ, по-видимому, связан с вакансиями кадмия [7, 8]. Особый интерес представляет широкий по спектру и слабо структруированный модуляционный сигнал за краем зона-зонного поглощения (см. рис. 1), характеризующий фотоиндуцированное поглощение вследствие захвата генерируемых светом носителей, различного рода структурными дефектами и поверхостными состояниями нанокристаллов, а также диэлектрической матрицей. Существенную помощь в его анализе дает увеличение частоты следования импульсов возбуждения, способствующих более четкому его проявлению [9]. Другим полезным приемом может служить дополнительная немодулированная подсветка образца светом определенной длины волны, позволяющая выделить слабые особенности, не заметные в обычных фотомодуляционных спектрах пропускания.

При использовании дополнительной подсветки было обнаружено ее влияние на фотоиндуцированные спектры поглощения квантоворазмерных структур CdSe/ПЭТФ. Причем воздействие ее селективное, зависящее от длины волны.



*Рис. 2.* Спектры относительного изменения фотоиндуцированного поглощения наноразмерной структуры CdSe/ПЭТФ в присутствии дополнительных не модулированных подсветок.

Кривая 1 – при подсветке с  $\lambda = 670$  нм, кривая 2 – при  $\lambda = 635$  нм, кривая 3 – при подсветке от  $\lambda = 700$  нм.  $\Delta = (\Delta \alpha - \Delta \alpha_0) / \Delta \alpha_0$ , где  $\Delta \alpha, \Delta \alpha_0$  – фотоиндуцированное изменение пропускание в присутствии дополнительной подсветки и без ее соответственно

Подсветка на  $\lambda = 670$  нм увеличивает фотоиндуцированное поглощение в области  $e_g - 0.2$  эВ, ослабляя его во всех других областях спектра (рис. 2 кривая 1). Увеличение фотоиндуцированного поглощения связано, по-видимому, с увеличением наклона кривой коэффициента поглощения  $\alpha(\lambda)$  на этом участке длин волн. возможной причиной этого может быть заполнение уровней электронных состояний носителями, генерируемыми подсветкой, что исключает их из дальнейшего участия в процессе накачка-зондирование.

Подсветка излучением с  $\lambda \leq 635$  нм ослабляет фотоиндуцированное поглощение во всем исследуемом спектральном диапазоне длин волн (рис. 2, кривая 2). Одной из возможных причин ослабления фотомодуляционного сигнала является то, что общее количество генерируемых светом носителей в квантоворазмерной частице конечно, а так как мощности подсветки и накачки сравнительно близки, то подсветка созда-

ет конкуренцию возбуждающему излучению. Это же относится и к ослаблению фотоиндуцированного поглощения при подсветке с  $\lambda = 670$  нм.

При помощи постоянной засветки лампой накаливания, в совокупности с цветным фильтром КС19, пропускающим свет от ~700 нм и дальше в сторону больших длин волн, обнаруживается спектральная особенность в области  $hv = (e_g - 0.7)$  эВ (рис. 2, кривая 3), внешне похожая на особенность регистрируемую при  $e_g - 0.2$  эВ и ведущую себя одинаково в присутствии соответствующих подсветок. Она, по видимому, также связана с заполнением уровней электронных состояний. Согласно исследованиям оптического гашения фототока пленок CdSe, в этой области спектра проявляют себя центры медленной рекомбинации, представляющие собой сложный дефект [8]. Сдвиг максимума в области  $e_g - 0.2$  эВ в длинноволновую часть спектра при увеличении длины волны подсветки обусловлен, по-видимому, широкой полосой поглощения порядка 0.25 эВ, в пределах которой происходит перераспределение заполняемых состояний носителями, генерируемыми подсветкой.

Таким образом, использование фотомодуляционной спектроскопии позволяет обнаруживать слабые особенности спектров поглощения, практически не заметные в спектрах поглощения. Использование дополнительной немодулированной подсветки в сочетании с фотомодуляционной методикой позволяет выявить тонкую структуру спектральной зависимости внутри запрещенной зоны полупроводниковой структуры. Такой прием значительно расширяет возможности применения фотомодуляционной спектроскопии для исследования энергетической структуры электронных состояний.

## Литература

- 1. Gaponenko S. V. Optical properties of semiconductor nanocrystals. Cambridge, 1998.
- Cordero S. R., Carson P. J., Estabrook R. A. et al. // J. Phys. Chem. B. 2000, Vol. 104. P. 12137
- 3. Кардона М. Модуляционная спектроскопия. М. 1972.
- Colvin V. L., Cunningham K. L., Alivisatos A. P., // J. Chem. Phys. 1994 Vol. 101. P. 7122.
- 5. Tang Y. S. // J. Appl. Phys. 1991. Vol. 69. P. 8298.
- 6. Борбицкий А. С., Войтенков А. И., Редько В. П. // Письма в ЖТФ. 1996. Т. 22, № 13. С. 1–5.
- 7. *Voitenkov A. I., Guzovski V. G.* //Physics, chemistry and application of Nanostructures. Ed by V. E. Borisenko and et al. Minsk .1999. P. 115–118.
- 8. Гриневич В. С. // Известия вузов. Физика 1990.. № 5. С. 106–109.
- 9. Войтенков А. И., Гузовский В. Г. // Наноструктурные материалы: Получение и свойства. Мн.: НАНБ, 2000. С. 115–118.