

НЕЛИНЕЙНЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МИКРОКРИСТАЛЛОВ

*Ю.В.Вандышев, В.С.Днепровский, А.И.Екимов,
Д.К.Окороков, Л.Б.Попова, Ал.Л.Эфрос*

Обнаружен значительный (более 30 мэВ) коротковолновый сдвиг края поглощения микрокристаллов CdSe, CdSSe при их возбуждении импульсами излучения второй гармоники Nd : YAG-лазера. Предложен механизм оптической нелинейности, связанный с заполнением уровней энергетического спектра пространственно ограниченной многоэкситонной системы в микрокристаллах с размером, сравнимым с радиусом экситона.

В последние годы большое внимание уделяется поиску и изучению динамических нелинейностей в полупроводниковых системах с пониженной мерностью^{1,2}. Необычно большие нелинейные эффекты были недавно обнаружены в квазидвумерных структурах GaAs – AlGaAs³. Настоящее сообщение посвящено первому экспериментальному наблюдению нелинейности оптического поглощения в квазинульмерных структурах, представляющих собой полупроводниковые микрокристаллы диспергированные в прозрачной диэлектрической матрице.

Микрокристаллы CdSe и CdSSe были выращены в матрице оксидного стекла в процессе диффузионног контролируемого фазового распада пересыщенного раствора⁴. Размер микрокристаллов $a \approx 120 \text{ \AA}$. Образцы такого стекла толщиной 1 – 2 мм возбуждались импульсами излучения второй гармоники квазинепрерывного Nd:YAG-лазера ($\lambda = 532 \text{ нм}$, длительность импульса 100 нс, частота повторения 1 кГц) и синхронно зондировались широкополосным излучением кюветы с раствором органического красителя. Накачка кюветы осуществлялась частью излучения лазера.

На рис. 1 представлены спектры пропускания микрокристаллов CdSe и CdSSe, измеренные без возбуждения и в момент возбуждения лазерным импульсом. Видно, что край поглощения под действием лазерного возбуждения как при азотной, так и при комнатной температуре сдвигается в коротковолновую область спектра. Этот сдвиг не может быть связан с нагреванием микрокристаллов лазерным импульсом, так как при повышении температуры край поглощения должен сдвигаться в область меньших энергий.

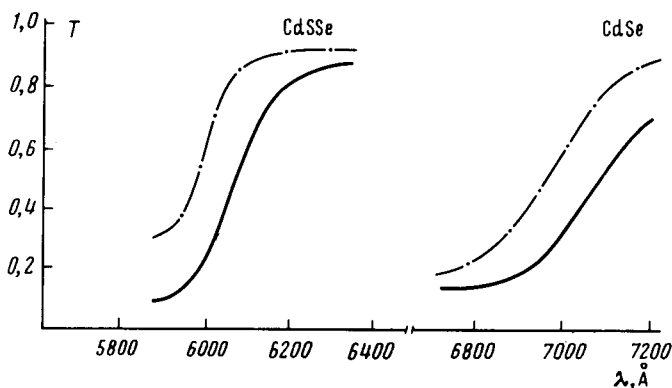


Рис. 1. Спектры пропускания микрокристаллов CdSe ($T = 300 \text{ K}$) и CdSSe ($T = 80 \text{ K}$). Размер микрокристаллов $a \approx 120 \text{ \AA}$. — без возбуждения, - - - при возбуждении излучением с $\lambda = 532 \text{ нм}$ интенсивности $P \approx 2 \text{ МВт/см}^2$

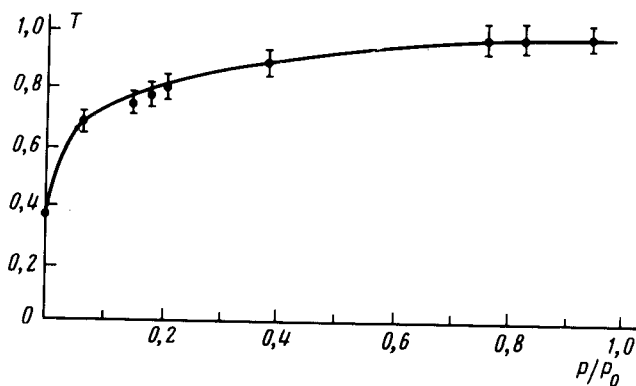


Рис. 2. Зависимость пропускания микрокристаллов CdSe на длине волны $\lambda = 6764 \text{ \AA}$ от плотности мощности возбуждающего излучения. $P_0 = 5 \text{ МВт/см}^2$

Для изучения динамики просветления в области края поглощения образцы, содержащие CdSe, зондировались непрерывным излучением криптонового лазера ($\lambda = 6764 \text{ \AA}$), а возбуждались импульсами второй гармоники Nd:YAG-лазера ($\tau = 100 \text{ нс}$). В момент действия возбуждающих импульсов зарегистрировано увеличение пропускания на частоте криптонового лазера. Форма импульсов излучения криптонового лазера, прошедших через образцы, повторяла

форму импульсов накачки. Таким образом, время жизни просветленного состояния не превышает 100 нс.

На рис. 2 приведена зависимость величины пропускания микрокристаллов CdSe на длине волны $\lambda = 6764 \text{ \AA}$ от плотности накачки, измеренная при $T = 80 \text{ К}$. Как видно, значительное просветление достигается при сравнительно небольших плотностях излучения накачки $P \lesssim 1 \text{ МВт/см}^2$.

Обсуждаемые для монокристаллов группы $A^2 B^6$ механизмы нелинейности не могут объяснить обнаруженный в микрокристаллах коротковолновый (!) сдвиг края поглощения, достигающий 35 мэВ. Наблюдаемое явление может быть связано с особенностями энергетического спектра возникающей при сильном возбуждении многоэситонной системы, пространственно ограниченной размерами микрокристалла. В микрокристаллах с радиусом a , сравнимым с радиусом экситона $r_{\text{экс}}$ (для CdSe $r_{\text{экс}} \cong 60 \text{ \AA}$) сдвиг края поглощения должен происходить уже при возбуждении второй электронно-дырочной пары.

Действительно, рассмотрим энергию образования в микрокристалле второй электронно-дырочной пары в случае, когда масса дырки $m_h \gg m_e$ (m_e — масса электрона). Как было показано ранее, во всей области размеров $a \lesssim 3r_{\text{экс}}$, взаимодействие с электроном приводит к локализации дырки в центре микрокристалла^{6,7}, что соответствует минимальной энергии системы. Такая же энергетически выгодная конфигурация второй электронно-дырочной пары не может реализоваться из-за кулоновского отталкивания дырок. Поэтому для ее возбуждения требуется дополнительная энергия.

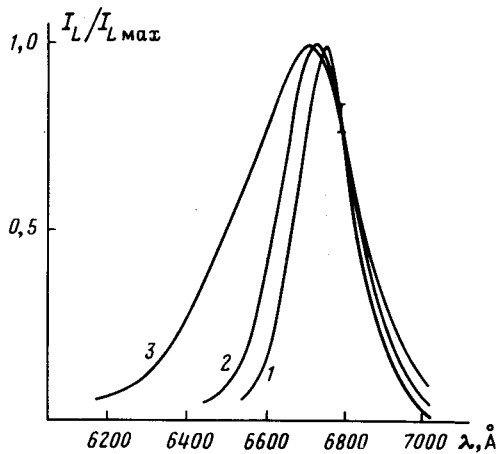


Рис. 3. Спектры люминесценции микрокристаллов CdSSe при возбуждении излучением с $\lambda = 532 \text{ нм}$ различной интенсивности: 1 — $P_{\text{возб}} \cong 150 \text{ кВт/см}^2$, 2 — $P_{\text{возб}} \cong 350 \text{ кВт/см}^2$, 3 — $P_{\text{возб}} \cong 5 \text{ МВт/см}^2$, $T = 300 \text{ К}$

Количественную оценку этого эффекта удобно провести для микрокристаллов с размером $a < r_{\text{экс}}$, так как при этом энергия размерного квантования электронов $\sim \hbar^2/m_e a^2$ много больше энергии их кулоновского взаимодействия с дырками и друг с другом $e^2/\kappa a$ (κ — диэлектрическая проницаемость полупроводника). В этом случае два электрона, находящиеся на нижнем уровне размерного квантования, своим кулоновским полем создают адиабатический потенциал, действующий на дырки⁸:

$$V(r_h) = - \frac{e^2}{\pi \kappa a} \int \frac{d^3 r \sin^2(\pi r/a)}{r^2 |\vec{r}_h - \vec{r}|} = - \frac{2e^2}{\kappa a} \left[1 - \frac{\sin 2\pi x_h}{2\pi x_h} + \text{Cin}(2\pi) - \text{Cin}(2\pi x_h) \right], \quad (1)$$

где $x_h = r_h/a$, $\text{Cin}(x)$ — интегральный косинус. Этот потенциал имеет минимум в центре шара и

одна из дырок может локализоваться в нем¹⁾. При этом энергия связи дырки в два раза превышает энергию связи одной электронно-дырочной пары $E_{1h} \approx -2,4 \frac{e^2}{\kappa a}$ ⁶. Энергия второй дырки определяется теперь как потенциалом (1), так и кулоновским потенциалом первой дырки, локализованной в центре микрокристалла $e^2/\kappa r_h$. Эта величина минимальна при $r_h = 0,5a$ и равняется $E_{2h} \approx -1,6e^2/\kappa a$. С другой стороны, энергия электростатического отталкивания двух электронов, находящихся на первом уровне размерного квантования $E_e \approx 1,8e^2/\kappa a$. В результате получаем минимальную дополнительную энергию, необходимую для возбуждения второй электронно-дырочной пары $\Delta = E_{2h} + E_e \approx 0,2e^2/\kappa a$.

Еще большая энергия возбуждающего кванта требуется для создания в микрокристаллах с $a < r_{\text{экс}}$ третьей электронно-дырочной пары. В этом случае из-за принципа Паули третий электрон уже не может быть помещен на нижний уровень размерного квантования $1s$, а следующий уровень — $1p$ находится на расстоянии $-\frac{\hbar^2}{2m_e a^2} (\phi^2 - \pi^2)$, ($\phi \approx 4, 5$ ⁸). Это обстоятельство должно приводить к еще более сильному сдвигу края поглощения в коротковолновую сторону.

Рассматриваемый механизм нелинейности, связанный с заполнением уровней пространственно ограниченной многоэкситонной системы должен проявляться и в спектрах люминесценции микрокристаллов. Действительно, как видно из рис. 3, увеличение интенсивности накачки приводит к уширению полосы рекомбинационного излучения за счет сдвига коротковолнового края, в то время как длинноволновый край практически не меняется.

Таким образом, активированные полупроводниковыми микрокристаллами стекла демонстрируют сильную нелинейность оптических свойств и оказываются перспективным объектом для исследования нелинейных эффектов в полупроводниковых системах с пониженной мерностью.

Авторы благодарны Л.В.Келдышу и А.Л.Эфросу за поддержку и обсуждение работы.

Литература

1. Roussignol P., Ricard D., Rustagi K.C., Flutzanis C. Optics communications, 1985, 55, 142.
2. Banyai L., Koch S.W. Phys. Rev. Lett., 1986, 57, 2722.
3. Chemla D.S., Miller D.A. J. Opt. Soc. Am. B, 1985, 2, 522.
4. Голубков В.В., Екимов А.И., Онущенко А.А., Цехомский В.А. Физика и химия стекла, 1980, 6, 511.
5. Klingshirn C., Haug H. Physics Reports, 1981, 70, 315.
6. Екимов А.И., Онущенко А.А., Эфрос Ал.Л. Письма в ЖЭТФ, 1986, 43, 292.
7. Екимов А.И., Онущенко А.А., Шумилов С.К., Эфрос Ал.Л. Письма в ЖТФ, 1987, 13, 287.
8. Эфрос Ал.Л., Эфрос А.Л. ФТП, 1982, 16, 1209.

Московский государственный университет
им. М.В.Ломоносова

Поступила в редакцию
14 сентября 1987 г.

Государственный оптический институт им. С.И.Вавилова
Физико-технический институт им А.Ф.Иоффе
Академии наук СССР

¹⁾ Здесь и в дальнейшем мы пренебрегаем движением дырки, считая, что ее масса $m_h \rightarrow \infty$.