Письма в ЖЭТФ, том 109, вып. 6, с. 375 – 380 © 2019 г. 25 марта

Экситонное поглощение с участием фононов в коллоидных нанопластинах CdSe/CdS

А. М. Смирнов[+*1)], *А. Д. Голинская*[+×], *Б. М. Саиджонов*[○], *Р. Б. Васильев*[○], *В. Н. Манцевич*[+×], *В. С. Днепровский*[+]

[+]*МГУ им. М. В. Ломоносова, Физический факультет, Кафедра физики полупроводников и криоэлектроники, 119991 Москва, Россия*

[*]*Институт радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова РАН, 125009 Москва, Россия*

[×]*МГУ им. М. В. Ломоносова, Физический факультет, Центр квантовых технологий, 119991 Москва, Россия*

[○]*МГУ им. М. В. Ломоносова, Факультет наук о материалах, 119991 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 16 января 2019 г.
После переработки 16 января 2019 г.
Принята к публикации 17 января 2019 г.

Исследованы особенности нерезонансного поглощения нанопластин CdSe с оболочкой CdS в случае возбуждения в край области экситонного поглощения мощными наносекундными лазерными импульсами. Показано, что экситон-фононное взаимодействие играет ключевую роль в процессах нерезонансного поглощения фотонов в коллоидных нанопластинах. Обнаруженные особенности нелинейного изменения поглощения объяснены эффектом частичного заполнения фазового пространства экситонов за счет участия продольных оптических (LO)-фононов.

DOI: 10.1134/S0370274X19060067

Введение. В настоящее время ведутся активные экспериментальные и теоретические исследования нового типа квазидвумерных полупроводниковых наночастиц планарной геометрии – коллоидных квантовых ям, имеющих общепринятое название – коллоидные нанопластины [1, 2]. Интерес к этим низкоразмерным полупроводниковым объектам связан, прежде всего с тем, что при типичной толщине в несколько атомных слоев эффект размерного квантования реализуется только в одном выделенном направлении. По сравнению с квантовыми точками нанопластины обладают существенно отличными оптическими характеристиками, а именно, узкой полосой люминесценции (~ 40 мэВ) [3], коротким временем затухания люминесценции (~ 1 нс) [2–5], а также малой величиной Стоксова сдвига (~ 1 нм) [5]. С практической точки зрения спектральные свойства нанопластин открывают возможности для формирования на их основе современных оптоэлектронных устройств. В частности, уже сейчас существует ряд работ по успешному применению коллоидных нанопластин селенида кадмия (CdSe) в роли эмиссионных слоев органических светоизлучающих гибридных диодов [6–8] и в качестве активной среды для получения лазерной генерации [9, 10].

Зонная структура нанопластин достаточно подробно изучена с помощью различных теоретических подходов, среди которых стоит отметить: метод огибающих волновых функций [1], k–p метод [2], метод Хартри–Фока [11] и приближение сильной связи [12]. В нанопластинах энергия связи экситонов возрастает, по сравнению с объемным материалом за счет сильного проявления эффекта размерного квантования, кроме того, в таких системах существенную роль играет эффект диэлектрического усиления экситонов [13–15]. Это приводит к появлению ряда специфических эффектов, в частности, к возможности наблюдения ярко выраженных экситонных резонансов в спектрах поглощения при комнатной температуре. Как и во всех полупроводниковых системах пониженной размерности, при анализе спектров экситонного поглощения нанопластин необходимо учитывать влияние экситон-фононного взаимодействия [16–18], являющегося причиной эффективной перенормировки величины запрещенной зоны и уширения экситонных линий. Фононы, совместно с экситонами, вносят существенный вклад в положение края оптического поглощения к квазидвумерных системах [19, 20]. Характерный спектр поглощения нанопластин, подобно квантовым ямам, представляет собой набор “ступенек”, соответствующих разрешенным переходам, дополненный парами экситонных максиму-

1)e-mail: alsmir1988@mail.ru

мов, обусловленных переходам носителей из подзоны тяжелых и легких дырок в зону проводимости [21].

Данная статья посвящена экспериментальному исследованию особенностей поглощения лазерного излучения с участием фононов и анализу нелинейного поглощения полупроводниковых нанопластин в случае возбуждения в край области поглощения мощными короткими лазерными импульсами. Объектом исследования является коллоидный раствор нанопластин CdSe с оболочкой из одного монослоя CdS (CdSe/CdS), кристаллическая структура имеет тип сфалерита. Актуальность работы определена необходимостью детального анализа оптических и нелинейно-оптических процессов, происходящих в полупроводниковых квазидвумерных системах при их оптическом возбуждении в область, ниже края экситонного поглощения, с целью их практического применения в современных приборах и устройствах оптоэлектроники и нанофотоники.

Синтез исследуемых образцов. Гетероструктуры ядро-оболочка CdSe/CdS получены коллоидным методом послойного осаждения оболочки на поверхности раннее синтезированных нанопластин CdSe. Ниже представлены условия синтеза нанопластин CdSe и гетероструктур CdSe/CdS.

Синтез нанопластин CdSe проведен согласно методике,предложенной в работе [1, 22]. В реакционную колбу с 10 мл октадецена был добавлен 0.5 ммоль ацетат кадмия и 0.1 ммоль олеиновой кислоты. Далее раствор нагревался в токе аргона до температуры 170 °C, при которой проводили дегазацию в течение 30 мин. По окончании дегазации раствор нагревали до 210 °C и инжектировали 200 мкл 0.1 М-го раствора триоктилфосфинселенида. Рост нанопластин продолжался при 210 °C в течение 30 мин. По окончании роста нанопластин к смеси был добавлен 1 мл олеиновой кислоты, после чего раствор охлаждался в холодной воде. Полученные нанопластины CdSe осаждали добавлением ацетона и центрифугированием на 6000 об/мин. Осадок нанопластин растворяли в гексане.

Рост оболочки проводился коллоидным методом послойного осаждения в полярной среде (N-метилформамид) [23]. К 1 милизолю нанопластин CdSe в гексане был добавлен 1 мл 0.2 М-го раствора Na_2S в N-метилформамиде. После полного перехода наноластин в полярную фазу смесь была промыта несколько раз гексаном. Далее частицы осаждались добавлением ацетонитрила и центрифугированием на 6000 об/мин. После чего к осадку добавляли 1 мл 0.2 М-го раствора ацетата кадмия в N-метилформамиде и оставляли на 40 мин. По истечении 40 мин частицы промывали добавлением смеси ацетонитрила и толуола и центрифугированием на 6000 об/мин. Осадок нанокристаллов растворяли в N-метилформамиде.

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) полученных наноластин CdSe и гетероструктур CdSe/CdS представлены на рис. 1.

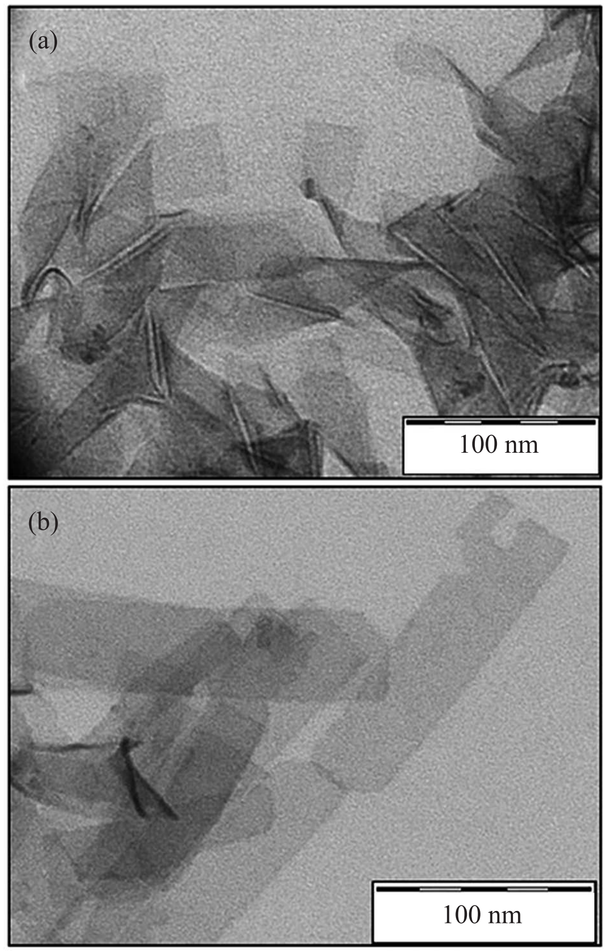

Рис. 1. ПЭМ нанопластин CdSe (a) и гетероструктур CdSe/CdS (b)

Описание эксперимента. Для изучения нелинейно-оптических свойств поглощающих нанопластин применен метод оптической накачки и зондирования. Установление особенностей нелинейно-оптического отклика нанопластин CdSe/CdS осуществлено в условиях стационарного возбуждения. В качестве источника излучения использовался наносекундный Nd^{3+}:$YAlO_3$ лазер, работающий в режиме модуляции добротности с основной длиной волны генерации 1080 нм и с возможностью генерации второй и третьей гармоник на длинах волн 540 и 360 нм, соответственно. Длительность лазерных импульсов накачки составляла 9–11 нс, Таким образом, при времени излучательной рекомбинации экситонов в нанопластинах ~ 1 нс [2, 4, 5], осуществлялся стационарный режим возбуждения. Возбуждение образцов осуществлялось нерезонансным образом импульсами второй гармоники лазера, а зондирование проводилось фотолюминесценцией специально подобранного красителя Кумарин-7 (фотолюминесценция в области 480–600 нм), возбуждаемого третьей гармоникой $Nd^{3+}:YAlO_3$ лазера [24]. Краситель был подобран таким образом, что время его релаксации на порядок меньше длительности импульса второй гармоники лазера, а спектр его фотолюминесценции совпадает с полосой поглощения экситонных переходов исследуемого образца. Интенсивность возбуждающего излучения варьировалась от 0.1 до 8.6 МВт/см^2 с помощью нейтральных оптических светофильтров. Измерение и запись спектров проводились CCD-камерой PIXIS 256,совмещенной с полихроматором SpectraPro 2300i. Измеренные спектры поглощения невозбужденного и возбужденного лазерными импульсами коллоидного раствора нанопластин CdSe/CdS представлены на рис. 2. Возбуждение коллоидного раствора проводилось

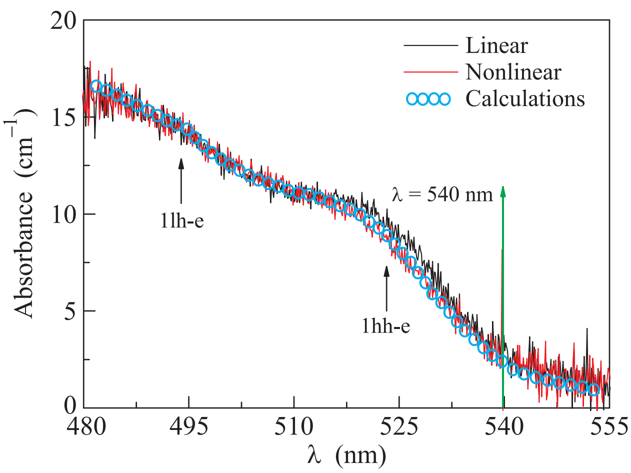

Рис. 2. (Цветной онлайн) Линейный спектр поглощения коллоидного раствора нанопластин CdSe/CdS (черная линия) и спектр поглощения, измеренный при нерезонансной накачке лазерным излучением с интенсивностью 8.6 МВт/см^2 (красная линия). Голубыми кружками указаны результаты расчетов по формулам (4)–(8). Зеленой стрелкой указана длина волны второй гармоники $Nd^{3+}:YAlO_3$ лазера, на которой проводилось возбуждение коллоидного раствора

нерезонансным образом с целью определения роли экситон-фононного взаимодействия при поглощении лазерного излучения.

В спектре линейного и нелинейного поглощения коллоидного раствора нанопластин (рис. 2) присутствуют две особенности в окрестности длин волн 492 и 523 нм (отмечены вертикальными стрелками на рис. 2), которые соответствуют переходам носителей из подзоны тяжелых и легких дырок в зону проводимости, 1hh-1e и 1lh-1e соответственно.

Экспериментальные результаты и их обсуждения. По измеренным спектрам линейного и нелинейного пропускания построены спектры дифференциального пропускания

$$DT(I, \lambda) = \frac{T_I(I, \lambda) - T_0(\lambda)}{T_0(\lambda)}, \tag{1}$$

где $T_I(I, \lambda)$ и $T_0(\lambda)$ – спектры поглощения возбужденного и невозбужденного образцов, соответственно. Спектры дифференциального пропускания коллоидных нанопластин CdSe/CdS при различной интенсивности накачки представлены на рис. 3.

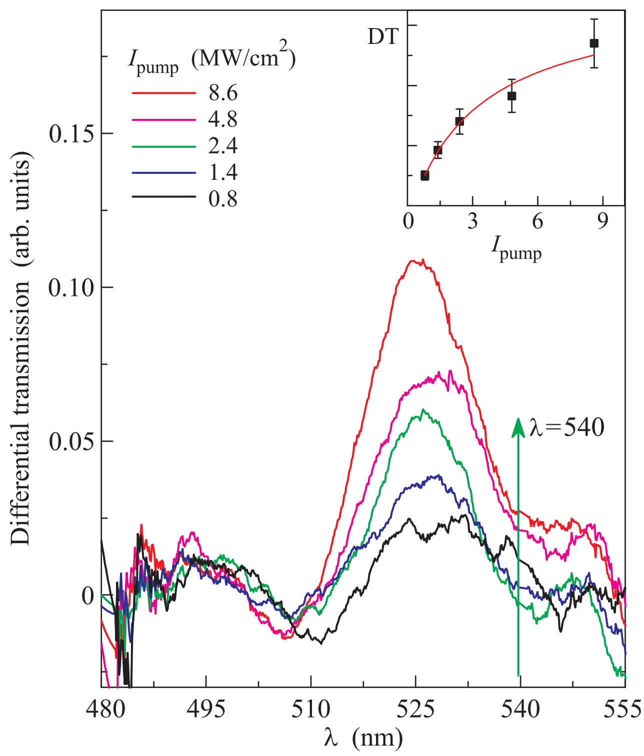

Рис. 3. (Цветной онлайн) Спектры дифференциального пропускания коллоидного раствора нанопластин CdSe/CdS при различной интенсивности возбуждающих лазерных импульсов. Зеленой стрелкой указана длина волны второй гармоники лазера. На вставке приведена зависимость площади дифференциального пропускания от интенсивности возбуждающих импульсов

Обнаружено увеличение пропускания (уменьшение поглощения) в коротковолновой области спектра поглощения, по сравнению с длиной волны возбуждения второй гармоникой лазера (540 нм) и соответствующей краю полосы экситонного поглощения. Обнаруженное просветление тяжелых экситонов было объяснено эффектом частичного заполнения фазового пространства экситонов за счет участия оптических LO-фононов в процессе поглощения фотонов в коллоидных нанопластинах [19, 20]. Схема поглощения фотона с участием оптического LO-фонона приведена на рис. 4. Межзонное поглощение

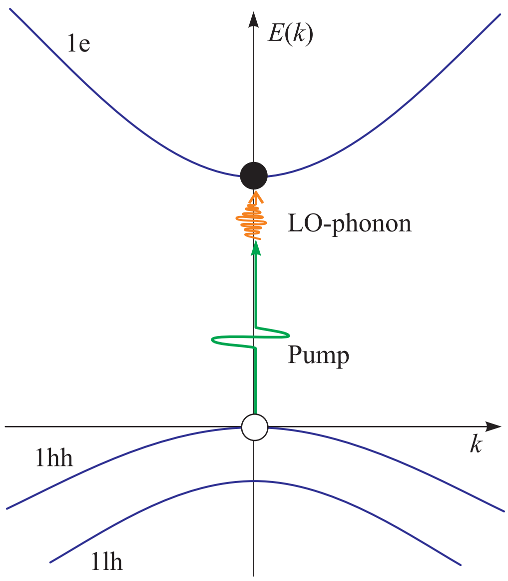

Рис. 4. (Цветной онлайн) Схема поглощения носителей с участием оптического LO-фонона в квазидвумерной системе в случае возбуждения в край области экситонного поглощения. Зеленой стрелкой указана энергия второй гармоники лазера, оранжевой стрелкой указана энергия оптического фонона

фотона с энергией, меньшей чем энергия возбуждения тяжелого экситона, сопровождается поглощением LO-фонона, который обеспечивает дополнительную энергию, необходимую для осуществления 1hh-1e перехода. С увеличением интенсивности стационарного возбуждения обнаружено насыщение экситонного поглощения, которое было объяснено преобладанием процессов возбуждения экситонов над процессами их релаксации (вставка на рис. 3, интенсивность насыщения составляет около 4 МВт/см^2), при характерной величине времени излучательной рекомбинации в нанопластинах CdSe/CdS при комнатной температуре около 0.5–2 нс [2, 4, 5].

Изменение поглощения на длине волны, соответствующей 1lh-1e переходу не обнаружено. Однако, в ряде экспериментальных и теоретических работ по стационарному резонансному возбуждению экситонов в квазидвумерных структурах продемонстрировано одновременное нелинейное изменение поглощения как легких, так и тяжелых экситонов за счет процессов обмена энергией между экситонными состояниями [25–27], которые начинают происходить только при достижении определенной концентрации тяжелых экситонов в системе [24]. Выявленное отсутствие просветления легких экситонов при возбуждении в край области экситонного поглощения, по-видимому, обусловлено недостаточным количеством возбужденных тяжелых экситонов для осуществления процесса передачи заметной доли энергии легким экситонам.

Рассмотрим подробно процессы поглощения света экситонами в двумерных полупроводниковых наноструктурах при наличии экситон-фононного взаимодействия. В этом случае коэффициент поглощения определяется следующим выражением [28]:

$$\alpha(\omega) = \frac{\varepsilon^{1/2}}{c}\frac{1}{\varphi}\frac{d\varphi}{dt}, \tag{2}$$

где φ – плотность фотонов в диапазоне энергий от ω до $\omega + d\omega$, а ε – константа диэлектрической проницаемости. Согласно [29, 30] величина $\frac{1}{\varphi}\frac{d\varphi}{dt}$ может быть выражена по теории возмущений через вероятности переходов в единицу времени $W_\lambda(q)$ в конечное возбужденное состояние:

$$\frac{1}{\varphi}\frac{d\varphi}{dt} = \sum_{\lambda,q} \omega W_\lambda(q). \tag{3}$$

Определяя вероятности переходов аналогично работе [29] и в точности следуя преобразованиям, выполненным авторами [29],можно получить выражение для частотной зависимости коэффициента поглощения при учете экситон-фононного взаимодействия:

$$a\alpha(\hbar\omega) = \alpha_0 N_{\mathrm{LO}} \frac{E}{\hbar\omega}\left(\frac{E}{E-\hbar\omega}\right)^2 \times$$

$$\times \frac{1}{qa}\left(\frac{\left(\frac{1}{2}+\nu\right)\left(\frac{3}{2}+\nu\right)}{\left(\frac{3}{2}-\nu\right)\left(\frac{5}{2}-\nu\right)}\right)^2 |A(Q_e) - A(Q_h)|^2, \tag{4}$$

где

$$\alpha_0 = \frac{\pi^3 \beta e^2 \omega_{\mathrm{LO}}^2}{\varepsilon^{1/2} c B}(\varepsilon_\infty^{-1} - \varepsilon_0^{-1})\frac{M}{\mu}, \tag{5}$$

$$(qa)^2 = \frac{M}{\mu}\frac{\hbar\omega_{\mathrm{LO}} + \hbar\omega - E}{B}, \tag{6}$$

$$A(Q_i) = \left[\left(\frac{1}{2}+\nu\right)^2 + Q_i^2 \nu^2 a^2\right]^{-3/2} \times$$

$$\times \left[1 + \frac{\left(\frac{1}{2}-\nu\right)\left(\frac{3}{2}-\nu\right)\left(\frac{5}{2}-\nu\right)}{\left(\frac{3}{2}+\nu\right)} J(Q_i)\right], \qquad (7)$$

$$J(Q_i) = \int_0^1 dt \frac{t\left[1-\left(\frac{1}{2}-\nu\right)t\right]}{(1-t)^{1/2+\nu}} \times$$

$$\times \left(\left(\frac{\left(\frac{1}{2}+\nu\right)^2 + Q_i^2\nu^2a^2}{\left[1-t\left(\frac{1}{2}-\nu\right)\right]^2 + Q_i^2\nu^2a^2t^2}\right)^{3/2} - 1\right). \qquad (8)$$

Величина $\nu = \frac{1}{2}\left[\frac{B}{E_g-\hbar\omega}\right]^{1/2}$, $N_{\text{LO}} = [\exp(\hbar\omega_{\text{LO}}/kT) - 1]^{-1}$ – функция распределения фононов, $M = m_e + m_h$ – суммарная масса электрона и дырки, $\mu = \frac{m_e m_h}{m_e+m_h}$ – приведенная масса экситона, B – энергия связи низшего экситонного состояния, E – энергия экситонного состояния, отсчитанная от валентной зоны, β – поляризуемость системы, а ε_∞ и ε_0 – диэлектрические проницаемости на бесконечной и нулевой частотах, соответственно. Учитывая следующие соотношения между параметрами системы $E_g = E + B$ и $2\pi\beta/\varepsilon = E_{\text{LT}}/E_g$, где величина продольно поперечного расщепления составляет 0.08 мэВ [28], а также подставляя параметры системы, известные из литературы: $a = 3.0$ нм, $\varepsilon = 5.3$, $\varepsilon_0 = 6$, $\varepsilon_\infty = 10\, m_e = 0.12\, m$; $m_h = 0.45\, m$; $E_g = 2.65$ эВ и $\hbar\omega_{\text{LO}} \approx 25$ мэВ [3, 11], можно рассчитать зависимость коэффициента поглощения от длины волны, представленную на рис. 2 пустыми кружками. Совпадение расчетных и экспериментальных кривых подтверждает вывод о наличии в системе экситон-фононного взаимодействия и его непосредственном участии в возбуждении 1hh-1e экситонного перехода при нерезонансном возбуждении нанопластин CdSe/CdS.

Заключение. В данной работе исследовано нелинейное поглощение ансамбля полупроводниковых нанонопластин при нерезонансном стационарном возбуждении экситонов. Установлено, что процесс межзонного поглощения фотона с энергией, меньшей чем энергия, соответствующая переходу носителей из подзоны тяжелых дырок в зону проводимости, протекает с участием оптического фонона. Выявленные особенности экситонного поглощения объяснены эффектом частичного заполнения фазового пространства экситонов, взаимодействием экситонов и фононов, приводящих к эффекту насыщения поглощения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (РНФ) грант # 18-72-10002.

1. S. Ithurria and B. Dubertret, J. Am. Chem. Soc. **130**, 16504 (2008).
2. S. Ithurria, M. D. Tessier, B. Mahler, R. P. S. M. Lobo, B. Dubertret, and A. L. Efros, Nat. Mater. **10**, 936 (2011).
3. M. D. Tessier, C. Javaux, I. Maksimovic, V. Loriette, and B. Dubertret, ACS Nano **6**, 6751 (2012).
4. F. M. Olutas, B. Guzelturk, Y. Kelestemur, A. Yeltik, S. Delikanli, and H. V. Demir, ACS Nano **9**, 5041 (2015).
5. F. T. Rabouw, J. C. van der Bok, P. Spinicelli, B. Mahler, M. Nasilowski, S. Pedetti, B. Dubertret, and D. Vanmaekelbergh, Nano Lett. **16**, 2047 (2016).
6. Z. Chen, B. Nadal, B. Mahler, H. Aubin, and B. Dubertret, Adv. Funct. Mater. **24**, 295 (2014).
7. A. G. Vitukhnovsky, V. S. Lebedev, A. S. Selyukov, A. A. Vashchenko, R. B. Vasiliev, and M. S. Sokolikova, Chem. Phys. Lett. **619**, 185 (2015).
8. А. А. Ващенко, А. Г. Витухновский, В. С. Лебедев, А. С. Селюков, Р. Б. Васильев, М. С. Соколикова, Письма ЖЭТФ **100**, 94 (2014).
9. B. Guzelturk, Y. Kelestemur, M. Olutas, S. Delikanli, and H. V. Demir, ACS Nano **8**, 6599 (2014).
10. C. X. She, I. Fedin, D. S. Dolzhnikov, A. Demortiere, R. D. Schaller, M. Pelton, and D. V. Talapin, Nano Lett. **14**, 2772 (2014).
11. A. W. Achtstein, A. Schliwa, A. Prudnikau, M. Hardzei, M. V. Artemyev, C. Thomsen, and U. Woggon, Nano Lett. **12**, 3151 (2012).
12. R. Benchamekh, N. A. Gippius, J. Even, M. O. Nestoklon, J. M. Jancu, S. Ithurria, B. Dubertret, A. Efros, and P. Voisin, Phys. Rev. B **89**, 035307 (2014).
13. Н. С. Рытова, ДАН СССР **163**, 1118 (1965).
14. Л. В. Келдыш, Письма в ЖЭТФ **29**, 716 (1979).
15. S. G. Tikhodeev, N. A. Gippius, A. L. Yablonskii, A. B. Dzyubenko, L. V. Kulik, V. D. Kulakovskii, and A. Forchel, Phys. Status Solidi **164**, 179 (1997).
16. S. Logothetidis, M. Cardona, P. Lautenschlager, and M. Garriga, Phys. Rev. B **34**, 2458 (1986).
17. P. Lautenschlager, M. Garriga, S. Logothetidis, and M. Cardona, Phys. Rev. B **35**, 9174 (1987).
18. K. P. O'Donnell and X. Chen, Appl. Phys. Lett. **58**, 2924 (1991).
19. S. Rudin, T. L. Reinecke, and B. Segall, Phys. Rev. B **42**, 11218 (1990).
20. A. von Lehmen, J. E. Zucker, J. P. Heritage, and D. S. Chemla, Phys. Rev. B **35**, 6479(R) (1987).
21. G. Bastard, E. E. Mendez, L. L. Chang, and L. Esaki, Phys. Rev. B **26**, 1974 (1982).
22. N. N. Schlenskaya, Y. Yao, T. Mano, T. Kuroda, A. V. Garshev, V. F. Kozlovskii, A. M. Gaskov, R. B. Vasiliev, and K. Sakoda, Chem. Mater. **29**, 579 (2017).

23. S. Ithurria and D. V. Talapin, J. Am. Chem. Soc. **134**, 18585 (2012).
24. А. М. Смирнов, А. Д. Голинская, К. В. Ежова, М. В. Козлова, В. Н. Манцевич, В. С. Днепровский, ЖЭТФ **152**, 1046 (2017).
25. S. Schmitt-Rink, D. S. Chemla, and D. A. B. Miller, Phys. Rev. B **32**, 6601 (1985).
26. A. M. Smirnov, A. D. Golinskay, D. V. Przhiyalkovskii, M. V. Kozlova, B. M. Saidzhonov, R. B. Vasiliev, and V. S. Dneprovskii, Semiconductors **52**, 1798 (2018).
27. D. S. Chemla and D. A. B. Miller, J. Opt. Soc. Am. B **2**, 1155 (1985).
28. B. Segall, Phys. Rev. **150**, 734 (1966).
29. S. Rudin and T. L. Reinecke, Phys. Rev. B **39**, 8488 (1989).
30. J. C. Merle, R. Sooryakumar, and M. Cardona, Phys. Rev. B **30**, 3261 (1984).