

УДК 535.343.2

© 1992

СПЕКТРЫ НЕЛИНЕЙНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ И НЕЛИНЕЙНЫХ ВОСПРИИМЧИВОСТЕЙ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ КВАЗИНУЛЬМЕРНЫХ СТРУКТУР

В. И. Климов

Вычислены спектры линейного и нелинейного поглощения, а также спектры нелинейных кубических восприимчивостей полупроводниковых микрокристаллов CdSe (квантовых точек). Проанализирован механизм «выжигания спектральной дыры» в спектрах нелинейного поглощения для случая, когда энергия фотона возбуждения существенно превышает энергию нижнего оптического перехода между уровнями размерного квантования.

Полупроводниковые микрокристаллы малого радиуса $R \leq a_{ex}$ (a_{ex} — экситонный радиус в объемном полупроводнике) характеризуются дискретным атомоподобным энергетическим спектром носителей [1], что позволяет рассматривать их как квазинульмерные объекты (квантовые точки). Наблюдение дискретной энергетической структуры образцов с микрокристаллами методами линейной спектроскопии осложнено сильным неоднородным уширением уровней размерного квантования, вызванным дисперсией микрокристаллов по размерам и форме. В связи с этим перспективным представляется использование методов нелинейной спектроскопии и, в частности, двухпучковой (стационарной и нестационарной) спектроскопии насыщения [2]. Основным механизмом оптических нелинейностей в микрокристаллах малого радиуса является насыщение поглощения, связанное с заполнением фотовозбужденными носителями уровней размерного квантования в валентной зоне и зоне проводимости полупроводника [3]. В случае достаточно малой однородной ширины переходов (по сравнению с неоднородной шириной) действие узкополосного лазерного излучения может приводить к селективному возбуждению микрокристаллов определенного радиуса, результатом которого является «выжигание дыры» в спектрах нелинейного пропускания. Таким образом, исследования спектров пропускания (поглощения) возбужденных образцов могут дать полезную информацию об относительном вкладе эффектов однородного и неоднородного уширения, а также об особенностях энергетической структуры уровней в исследуемом материале.

Эффект «выжигания спектральной дыры» в случае микрокристаллов CdSe при возбуждении в спектральную область нижнего оптического перехода между уровнями размерного квантования наблюдался в работах [4, 5]. Помимо пика просветления в непосредственной близости от лазерной линии удавалось регистрировать дополнительные пики, связанные, по-видимому, с переходами между нижним $1s$ электронным состоянием и несколькими (до трех в [5]) оптически связанными с ним дырочными состояниями (возможно, $1s$ состояниями в различных валентных подзонах [4]).

В работах [6, 7] зарегистрированы пики просветления в разрешенных во времени спектрах нелинейного пропускания микрокристаллов CdSe ($T = 80, 300$ К) при глубоком межзонном возбуждении пикосекундными импульсами второй

гармоники неодимового лазера (энергия фотона накачки $\hbar\omega_0 = 2.33$ эВ превышала энергию нижнего оптического перехода на величину около 0.5 эВ). В случае микрокристаллов со средним радиусом \bar{R} около 6 нм наблюдались три полосы просветления, расположенные с длинноволновой стороны от лазерной линии накачки. Две из этих полос соответствовали энергии нижних $1s-1s$ и $1p-1p$ переходов, в то время как третья находилась в спектральной области более высоколежащих переходов ($1d-1d$, $2s-2s$ $1f-1f$) с близкими значениями энергии. Дискретная структура спектров нелинейного пропускания, как и в случае работ [4, 5], вызвана, по-видимому, селективирующим действием излучения накачки, хотя в отличие от «классических» экспериментов по «выжиганию дыр» наблюдаемые пики просветления располагались не в области лазерной линии возбуждения, а с длинноволновой стороны от нее.

В настоящей работе в рамках модели заполнения уровней (в приближении сильной локализации носителей [1]) проанализировано нелинейное пропускание микрокристаллов CdSe в часто реализуемом на эксперименте случае, когда энергия фотона накачки существенно превышает энергию нижнего оптического перехода между уровнями размерного квантования. Показано, что действие лазерного излучения приводит к селекции микрокристаллов по размерам и частичному подавлению эффектов неоднородного уширения. Вычисленные в работе спектры наведенных изменений коэффициента поглощения и спектры нелинейных кубических восприимчивостей хорошо согласуются с результатами экспериментов [6, 7].

1. Спектры линейного и нелинейного поглощения микрокристаллов CdSe (эффект «выжигания дыр»)

Основные механизмы оптических нелинейностей в полупроводниках связаны с действием экранирования кулоновского взаимодействия в системе носителей и экситонов высокой плотности, а также с проявлением эффекта заполнения состояний, являющегося следствием фермиевской статистики фотовозбуждаемых электронов и дырок. В случае квазидвумерных полупроводников (сверхрешеток и гетероструктур с квантовыми ямами) эффекты экранирования существенно подавлены по сравнению с объемными полупроводниками [8]. Еще более значительного ослабления влияния экранирования, вызванного сильной локализацией волновых функций электрона и дырки, следует ожидать для квазиульмерных полупроводников, основную роль в которых должны играть, по-видимому, эффект заполнения состояний. Эти соображения подтверждаются результатами большого числа экспериментальных работ (см., например, [3-7]), что позволило в предлагаемой ниже модели ограничиться единственным механизмом нелинейности, а именно эффектом заполнения уровней.

Выражение для восприимчивости χ возбужденных микрокристаллов можно получить, суммируя вклады от всех дипольно разрешенных переходов между уровнями размерного квантования в зоне проводимости и трех валентных (A, B, C) подзонах с учетом их чисел заполнения. При независимом квантовании энергии электронов и дырок, что справедливо в микрокристаллах малого радиуса с $R \leq a_{ex}$ (случай сильной локализации волновых функций носителей [1]), правила отбора допускают межзонные переходы между электронными и дырочными состояниями с одинаковым набором квантовых чисел l и n [1] (l — орбитальное квантовое число, определяющее порядок функции Бесселя $J_{l+1/2}$ в радиальной части волновой функции; n — квантовое число, представляющее собой номер корня $\varphi_{l,n}$ для данной функции Бесселя $J_{l+1/2}$). Матричные элементы дипольного момента для таких переходов не зависят от размеров микрокристаллов и совпадают с матричными элементами d_j (j — индекс валентной подзоны) объем-

ного полупроводника [9]. Для учета эффектов неоднородного уширения выражения для χ необходимо усреднить с помощью функции распределения микрокристаллов по размерам $P(R)$. Описанная выше процедура приводит к следующей окончательной формуле для $\chi(\hbar\omega)$:

$$\chi(\hbar\omega) = N_m \sum_{j=A,B,C} \langle |d_j|^2 \rangle \times \sum_{l,n} \int_0^{\infty} \frac{2(2l+1)(n_{j,l,n}^e(R) + n_{j,l,n}^h(R) - 1)P(R) dR}{(\hbar\omega - E_{j,l,n}(R)) + i\hbar\Gamma_{j,l,n}(R)}, \quad (1)$$

где

$$E_{j,l,n}(R) = E_g^j + \frac{\hbar^2 \varphi_{l,n}^2}{2m_r R^2}$$

— энергия дипольно разрешенного перехода между уровнями j -подзоны валентной зоны ($j = A, B, C$) и зоны проводимости (E_g^j — ширина запрещенной зоны, связанная с j -валентной подзоной; $m_r = m_e n_b / (m_e + m_b)$ — приведенная масса электрона и дырки с эффективными массами m_e и m_b соответственно); $\Gamma_{j,l,n}(R)$ — однородная ширина перехода, N_m — полная концентрация всех микрокристаллов; $n_{j,l,n}^e(R)$ и $n_{j,l,n}^h(R)$ — числа заполнения электронных и дырочных состояний, определяющиеся обычными соотношениями для частиц с фермиевской статистикой; $|d_j|^2$ — усредненный по поляризациям квадрат модуля матричного элемента дипольного момента. Спектр поглощения образца $\alpha(\hbar\omega)$ может быть рассчитан с помощью соотношения

$$\alpha(\hbar\omega) = \frac{4\pi\omega}{n_0 c} \text{Im} \chi(\hbar\omega), \quad (2)$$

где n_0 — линейный показатель преломления.

При $n_{j,l,n}^e(R) = n_{j,l,n}^h(R) = 0$ формулы (1) и (2) определяют спектры линейной восприимчивости $\chi_0(\hbar\omega)$ и линейного поглощения $\alpha_0(\hbar\omega)$. Для вычисления наведенных лазерным излучением изменений восприимчивости (поглощения) можно воспользоваться следующей процедурой. Сначала определяется закон распределения фотовозбужденных электронно-дырочных (ЭД) пар $N(R)$ по микрокристаллам различного радиуса. Затем вычисляются химпотенциалы электронов и дырок $\mu_{e,h}(N(R), T_e)$ (T_e — электронная температура ЭД системы) и соответствующие им числа заполнения $n_{j,l,n}^e(R)$ и $n_{j,l,n}^h(R)$. После этого с помощью (1) находится спектр $\chi(\hbar\omega)$ возбужденного образца и, наконец, с помощью (2) — спектр поглощения $\alpha(\hbar\omega)$.

Эта процедура существенно упрощается в случае относительно малых интенсивностей возбуждения и достаточно низких температур, когда можно пренебречь заполнением всех уровней, кроме двух наиболее низких: $1s$ -электронного ($l=0, n=1$) и $1s$ -дырочного ($j=A, l=0, n=1$), числа заполнения которых $n_{01}^e = n_{A01}^h = N/2$. Спектр изменений коэффициента поглощения $\delta\alpha(\hbar\omega)$ ($\delta\alpha = \alpha - \alpha_0$) в этом случае определяется только суммой трех членов, связанных с переходами между нижним уровнем зоны проводимости и тремя нижними уровнями в каждой из валентных подзон. Заметим, что вклад от B - и C -подзон в спектр $\delta\alpha$ в два раза меньше, чем вклад A -подзоны, поскольку в рамках

сделанных предположений $n_{B01}^b = n_{C01}^b = 0$, в то время как $n_{A01}^b = n_{01}^c \neq 0$. Окончательное выражение для $\delta\alpha$ имеет следующий вид:

$$\delta\alpha(\hbar\omega) = -\frac{4\pi\omega N_m}{n_0 c} \sum_{j=A,B,C} \langle |d_j|^2 \rangle \int_0^\infty \frac{\hbar\Gamma_{j,0,1}(R) (1 + \delta_{j,A}) N(R) P(R) dR}{(\hbar\omega - E_{j,0,1}(R))^2 + \hbar^2\Gamma_{j,0,1}^2(R)}, \quad (3)$$

где $\delta_{j,A}$ — дельта-символ Кронекера.

Функция распределения носителей по микрокристаллам различного радиуса может быть определена с помощью следующего кинетического уравнения (предполагается, что ширина лазерной линии много меньше однородной ширины уровней):

$$\frac{dN(R)}{dt} = \frac{I(t) \Delta\alpha_0(R, \hbar\omega_0)}{\Delta N_m \hbar\omega_0} - \frac{N(R)}{\tau_c(R)}, \quad (4)$$

где $I(t)$ — интенсивность лазерного излучения, ΔN_m — концентрация микрокристаллов с радиусами из диапазона от R до $R + \Delta R$ ($\Delta N_m = N_m P(R) \Delta R$), $\Delta\alpha_0(R, \hbar\omega_0)$ — значение линейного коэффициента поглощения для этих микрокристаллов на длине волны накачки (при энергии фотона возбуждения $\hbar\omega_0$, существенно превышающей ширину энергетической щели в микрокристалле, эффектом насыщения поглощения на частоте накачки можно пренебречь), τ_c — характерное время рекомбинации носителей. При пикосекундном возбуждении релаксационным членом в (4) можно пренебречь (времена τ_c для микрокристаллов CdSe обычно не короче сотен пикосекунд [6, 7], что приводит к следующему выражению для $N(R)$:

$$N(R) = \frac{w \Delta\alpha_0(R, \hbar\omega_0)}{\hbar\omega_0 \Delta N_m(R)}, \quad (5)$$

где w — плотность энергии импульса накачки (в случае стационарного возбуждения величину w в (5) следует заменить произведением интенсивности накачки I на время релаксации τ_c). Используя в (5) явное выражение для $\Delta\alpha_0(R)$, получим

$$N(R) = \frac{4\pi w}{n_0 c \hbar} \sum_{j=A,B,C} \langle |d_j|^2 \rangle \sum_{l,n} \frac{2(2l+1) \hbar\Gamma_{j,l,n}(R)}{(\hbar\omega_0 - E_{j,l,n}(R))^2 + \hbar^2\Gamma_{j,l,n}^2(R)}. \quad (6)$$

Заметим, что в окончательное выражение для $N(R)$ не входит функция распределения микрокристаллов по размерам $P(R)$, поскольку как концентрация микрокристаллов данного радиуса $\Delta N_m(R)$, так и соответствующий им коэффициент поглощения $\Delta\alpha_0(R, \hbar\omega_0)$ пропорциональны величине $P(R)$. После подстановки (6) в (3) можно получить окончательное выражение для спектра наведенных изменений коэффициента поглощения.

Рассмотренный выше упрощенный вариант расчета $\delta\alpha$ был использован для анализа результатов экспериментов, изложенных в [6, 7]. При этом преследовались две цели: с одной стороны, удовлетворительно описать спектры изменений коэффициента поглощения, соответствующие достаточно низким значениям среднего числа фотовозбужденных ЭД пар в микрокристаллах (при которых справедлива формула (3)), с другой стороны, получить удовлетворительное согласие рассчитанных и измеренных спектров линейного поглощения. Заметим, что в

рамках сделанных при получении выражения (3) допущений форма спектра $\delta\alpha(\hbar\omega)$ не зависит от интенсивности возбуждения (от среднего числа ЭД пар в микрокристаллах), что в случае экспериментально измеренных в [6, 7] спектров соответствует большим временам задержки между зондирующим импульсом и импульсом возбуждения, при которых спектры $\delta\alpha$ были локализованы в спектральной области первого перехода и релаксировали практически без изменения своей формы. При проведении численных расчетов по формулам (3), (6) пренебрегалось незначительной разницей в значениях $|d_j|^2$ для различных валентных подзон $|d_j|^2 = \langle |d_A|^2 \rangle$ для всех j , а величина уширения $\Gamma_{j, l, n}(R)$ полагалась не зависящей от радиуса микрокристаллов и одинаковой (Γ_0) для всех переходов (зависимость величины однородного уширения от R в данном случае не играет существенной роли из-за селективирующего действия лазерного излучения). В качестве функции распределения микрокристаллов по радиусам использовался симметрично-уширенный лоренцевский контур

$$P(R) = \frac{1}{\pi} \frac{\delta R}{(R - \bar{R})^2 + (\delta R)^2},$$

где \bar{R} — средний радиус микрокристаллов; δR — величина, характеризующая их дисперсию по радиусам. Величины параметров m_e , m_b , E_g^j полагались такими же, как и в случае объемного CdSe [7], а значения Γ_0 , δR и N_m выбирались из соображений наилучшего согласия с измеренными спектрами $\delta\alpha$ и α_0 . На рис. 1 точками показаны экспериментально измеренные (данные работы [6]) линейный спектр поглощения α_0 (а) и один из спектров $\delta\alpha$ (б), соответствующий заключительному этапу релаксации пропускания, для образца со средним радиусом микрокристаллов 6 нм, возбуждаемого пикосекундными импульсами второй гармоники неодимового лазера (энергия фотона $\hbar\omega_0 = 2.33$ эВ). Рассчитанные спектры линейного и нелинейного поглощения (сплошная линия на рис. 1, а, б) удовлетворительно описывали экспериментально измеренные при величине

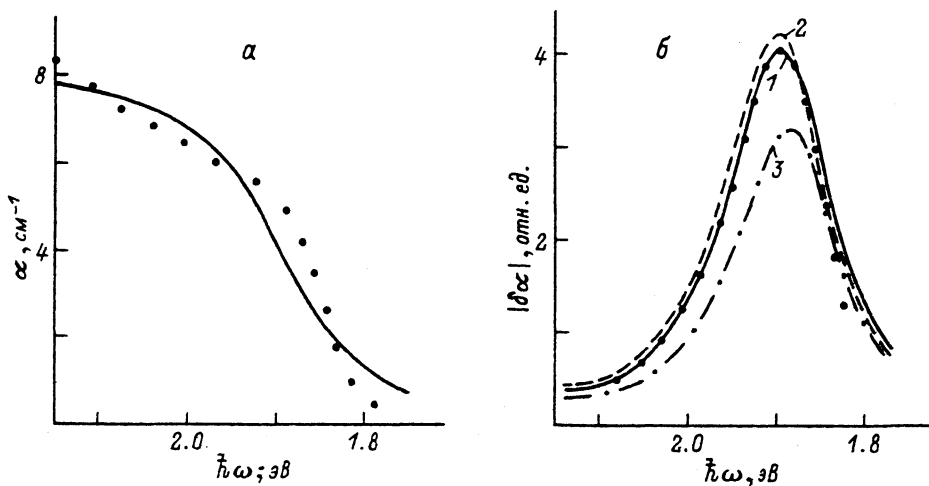


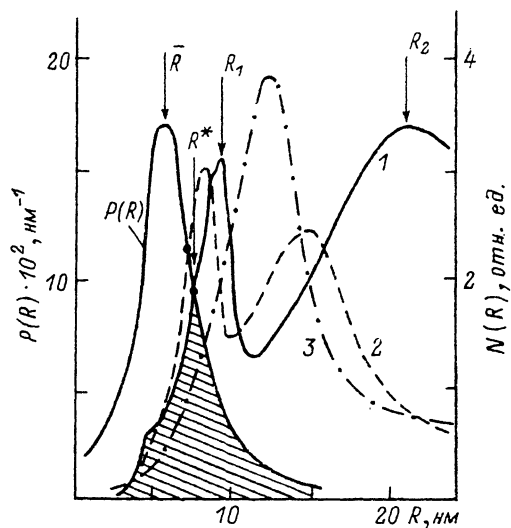
Рис. 1. Рассчитанные (сплошная, штриховая и штрихпунктирная линии) и экспериментально измеренные (точки, данные работы [6]) спектры поглощения невозбужденных микрокристаллов CdSe (а) при $\bar{R} = 6$ нм и $T = 80$ К и спектры наведенных изменений коэффициента поглощения (б) при возбуждении излучением с энергией фотона $\hbar\omega_0 = 2.33$ эВ (рассчитанный спектр 1 и экспериментально измеренный спектр), 2.44 (2), 2.1 эВ (3).

Рис. 2. График функции распределения микрокристаллов по размерам $P(R)$ (средний радиус $\bar{R} = 6$ нм, дисперсия $\delta R = 0.3 \bar{R}$) и графики функций распределения числа фотовозбужденных носителей по микрокристаллам различного радиуса $N(R)$ при энергии фотона возбуждения $\hbar\omega_0 = 2.33$ (1), 2.44 (2), 2.1 эВ (3).

однородного уширения $\Gamma_0 = 50$ мэВ и дисперсии микрокристаллов по радиусам $\delta R = 0.3 \bar{R}$. Для оценок величины соответствующего неоднородного уширения Γ_i переходов между уровнями размерного квантования можно использовать соотношение

$$\Gamma_i = 2 (E_{j,l,\sigma} - E'_j) \frac{\delta R}{R},$$

которое в случае нижнего оптического перехода дает $\Gamma_i = 55$ мэВ, что близко к величине однородного уширения. Хорошо видно, что как в измеренных, так и в рассчитанных спектрах линейного поглощения отсутствовали какие-либо признаки дискретной структуры, связанной с атомоподобным характером энергетического спектра носителей. В то же время в спектре $\delta\alpha$ хорошо выражен пик просветления, максимум которого соответствует энергии первого перехода для микрокристаллов с $R = 7.5$ нм. Анализ зависимости N от R показывает, что действие излучения накачки приводит к сильно неоднородному по размерам возбуждению микрокристаллов. В частности, в рассматриваемом случае ($\hbar\omega_0 = 2.33$ эВ) функция распределения носителей по микрокристаллам $N(R)$ имеет два максимума (рис. 2). Один из них ($R_1 = 9.6$ нм) расположен вблизи центра функции распределения микрокристаллов по размерам $P(R)$ и связан с переходами из близкорасположенных A - и B -валентных подзон (см. формулу (6)), другой находится в области более высоких значений радиуса микрокристаллов ($R_2 = 21$ нм) и появляется благодаря вкладу переходов из C -подзоны. Результирующий спектр изменений поглощения $\delta\alpha(\hbar\omega)$ определяется как числом ЭД пар, возбуждаемых в микрокристаллах данного радиуса, так и их относительной концентрацией, т. е. произведением $N(R)P(R)$ (см. формулу (3)). Таким образом, наибольший вклад в наведенное изменение поглощения дают микрокристаллы из области пересечения графиков функций $N(R)$ и $P(R)$ (эта область показана на рис. 2 штриховкой), соответствующей максимуму R_1 функции $N(R)$. Радиус микрокристаллов в точке пересечения этих графиков ($R = R^*$) определяет положение пика просветления в спектре $\delta\alpha$ (положение «выжигаемой дыры»), а значение $P(R^*)$ — его амплитуду. В частности, для случая $\hbar\omega_0 = 2.33$ эВ $R^* = 7.5$ нм, что согласуется со значением R , соответствующим положению максимума в спектре $\delta\alpha$. При изменении энергии фотона возбуждения происходит довольно заметный сдвиг максимума R_1 функции $P(R)$, в то время как положение точки пересечения графиков $N(R)$ и $P(R)$ изменяется незначительно, что приводит лишь к слабой зависимости спектрального положения пика просветления от длины волны возбуждения (см. рассчитанные спектры $\delta\alpha$ для $\hbar\omega_0 = 2.1$ и 2.44 эВ на рис. 1, б и соответствующие им зависимости $N(R)$ на рис. 2). Последнее обстоятельство обусловлено лишь незначительной разницей в величине однородного и неоднородного уширений уровней размерного квантования. Сильной зависимости спектрального положения «выжигаемой дыры» от энергии фотона накачки следует ожидать лишь в случае, когда неоднородное уширение уровней существенно больше их однородного уширения.



2. Спектры нелинейной кубической восприимчивости

Одним из важнейших параметров изотропной нелинейной среды является нелинейная кубическая восприимчивость керровского типа $\chi^{(3)}(\omega; \omega, -\omega, \omega)$ (в дальнейшем просто $\chi^{(3)}(\omega)$), ответственная за эффекты самовоздействия при распространении в среде светового пучка на частоте ω . Величина $\chi^{(3)}$ определяет изменения восприимчивости $\delta\chi$ в области относительно низких интенсивностей возбуждения, при которых сохраняется линейность в зависимости $\delta\chi$ от интенсивности действующего монохроматического поля I_ω . При этом

$$\chi^{(3)}(\omega) = \frac{cn_0\delta\chi(\omega)}{2\pi I_\omega}. \quad (7)$$

Вычисления $\delta\chi$, проведенные в предположении малого числа фотовозбужденных ЭД пар на микрокристалл (низкие уровни возбуждения), дают выражение, аналогичное (3) из первой части работы

$$\delta\chi(\hbar\omega) = N_m \sum_{j=A,B,C} \langle |d_j|^2 \rangle \int_0^\infty \frac{(1 + \delta_{j,A}) N(R) P(R) dR}{(\hbar\omega - E_{j,0,1}(R)) + i\hbar\Gamma_{j,0,1}(R)}. \quad (8)$$

Число ЭД пар в микрокристалле радиуса R можно найти из кинетического уравнения (4) в предположении стационарности возбуждения. Получаемый результат при этом совпадает с (6) при замене, как уже отмечалось, величины w на произведение $I_\omega \tau_e$. Комбинируя (6), (7) и (8), можно окончательно получить

$$\chi^{(3)}(\hbar\omega) = \frac{2\tau_e N_m}{\hbar} \sum_{\substack{j,j'=A,B,C \\ l_n}} \langle |d_j|^2 \rangle \langle |d_{j'}|^2 \rangle (1 + \delta_{j,A}) 2(2l+1) \times \\ \times \int_0^\infty \frac{\hbar\Gamma_{j,l,n}(R) P(R) dR}{[(\hbar\omega - E_{j,l,n}(R))^2 + \hbar\Gamma_{j,l,n}^2(R)] [(\hbar\omega - E_{j',0,1}(R)) + i\hbar\Gamma_{j',0,1}(R)]}. \quad (9)$$

Таким образом, несмотря на то что величина $\chi^{(3)}$ определяется процессом заполнения наиболее низких уровней размерного квантования в валентной зоне и зоне проводимости, полученное выражение отличается от того, которое соответствует простой двухуровневой системе. Эти отличия связаны с тем обстоятельством, что нижний $1s$ электронный уровень оптически связан не только с нижним заполненным Als дырочным уровнем, но и с более высоколежащими дырочными $B1s$ и $C1s$ свободными уровнями, которые также дают вклад в спектр $\delta\chi$ и приводят к увеличению его протяженности в область коротких длин волн. Асимметрию спектра $\chi^{(3)}$ усиливает также вклад высоколежащих резонансов спектра α_0 , попадающих в область $C1s-1s$ резонанса спектра $\delta\chi$.

В работе [7] по измеренным спектрам $\delta\alpha$ с помощью соотношений Крамерса—Кронига были определены спектры наведенных изменений показателя преломления δn , а затем и спектры действительной и мнимой части кубической восприимчивости. На рис. 3, а изображены спектры Re и $Im\chi^{(3)}$ (сплошная линия) для образца, легированного микрокристаллами с $\bar{R} = 6$ нм при $T = 80$ К (данные работы [7]; см. также экспериментально измеренные спектры α_0 и $\delta\alpha$ на рис. 1). Приведенные спектры имели четко выраженную резонансную структуру, однако своей асимметричной формой (в частности, затянутым коротковолновым крылом) существенно отличались от спектров простой двухуровневой системы, что связано, как уже отмечалось, с наличием вклада от B - и C -валентных подзон. Заметим, что

положение резонанса в спектрах нелинейной восприимчивости сдвинуто в длинноволновую сторону по отношению к энергии первого ($A1s-1s$) перехода для микрокристаллов с $R = 6$ нм и соответствует радиусу около 7 нм. Это обстоятельство хорошо согласуется с результатами расчетов из п. 1, согласно которым наибольший вклад в спектры $\delta\alpha$ для рассматриваемого образца при $\hbar\omega_0 = 2.33$ эВ дают микрокристаллы с $R = R^* = 7.5$ нм (рис. 2).

Представляет интерес сравнение экспериментально измеренных спектров Re и $Im\chi^{(3)}$ с результатами расчетов по формуле (9), полученной в рамках модели заполнения уровней. Поскольку основной вклад в нелинейно-оптический отклик системы в условиях рассматриваемых экспериментов дают микрокристаллы с $R = R^*$, формула (9) для $\chi^{(3)}$ может рассматриваться в пренебрежении эффектами неоднородного уширения, что позволяет заменить функцию распределения $P(R)$ на дельта-функцию $\delta(R-R^*)$ (при одновременной замене полной концентрации микрокристаллов N_m на концентрацию «работающих» микрокристаллов $N_m^* < N_m$). При проведении численных расчетов использовались те же предположения относительно значений параметров E_g^j , $\Gamma_{j,l,n}$, $\langle |d_j|^2 \rangle$, $m_{e,h}$, что и в п. 1, а также экспериментально измеренное в [7] время релаксации $\tau_c = 1.7$ нс. Спектральное положение, уширение и амплитуда рассчитанных спектров определялись соответственно значениями параметров R^* , Γ_0 и N_m^* . Наилучшее согласие с экспериментально измеренными спектрами (рис. 3, а, штриховая линия) достигалось при $\Gamma_0 = 50$ мэВ и $R^* = 7.5$ нм, что согласуется с данными, полученными на основе анализа спектров $\delta\alpha$ (см. п. 1). Определенная из сравнения амплитуд вычисленных и измеренных спектров величина концентрации микрокристаллов составила $N_m^* = 10^{13}$ см $^{-3}$, что соответствует объемной концентрации полупроводника в диэлектрической матрице ($\xi^* = 4\pi(R^*)^3 N_m^*/3$) около $2 \cdot 10^{-5}$.

Одним из проявлений квантоворазмерного эффекта является сильный рост нелинейностей в случае уменьшения размеров микрокристаллов при одновременном сохранении неизменной объемной концентрации полупроводника ξ в диэлектрической матрице. При этом $\chi^{(3)} \propto N_m \propto R^{-3}$ (см. формулу (9)). Экспериментально, однако, обычно регистрируется обратный эффект, а именно уменьшение нелинейностей с уменьшением радиуса микрокристаллов (см., например, [7]). Это уменьшение вызвано скорее всего резким сокращением характерных времен жизни носителей в микрокристаллах малого радиуса из-за повышения эффективности процессов безызлучательной рекомбинации (например, оже-процессов [10] и процессов рекомбинации через поверхностные состояния). Согласно данным [7], времена релаксации для микрокристаллов с $\bar{R} = 3.5$ нм сокращались до значений около 60 пс. Регистрируемые при этом значения нелинейных восприимчивостей (см. спектры Re и $Im\chi^{(3)}$ на рис. 3, б, данные работы [7]) не превышали $6 \cdot 10^{-10}$ СГС, что почти на два порядка ниже величин, характерных для более крупных микрокристаллов с $\bar{R} = 6$ нм и $\tau_c = 1.7$ нс. Таким образом, рост концентрации микрокристаллов в случае образца с меньшими значениями \bar{R} (концентрация полупроводника ξ в рассматриваемых образцах была примерно одинаковой) компенсируется сильным сокращением характерного времени жизни носителей, что и приводит к результирующему уменьшению нелинейных восприимчивостей. Дополнительный вклад в уменьшение характерных значений $\chi^{(3)}$ дает рост величины однородного уширения в микрокристаллах малого радиуса. Использование формулы (9) для описания спектров на рис. 3, б дает $\Gamma_0 = 90$ мэВ, что почти в два раза выше однородной ширины перехода для микрокристаллов с $\bar{R} = 6$ нм.

Заметим, что полученные в работе значения нелинейных восприимчивостей значительно ниже тех, которые регистрируются для объемных полупроводников. Например, величина $Im\chi^{(3)}$ для экситонной нелинейности в CdSe (80 К), согласно данным [11], достигает 10^{-3} СГС, что на несколько порядков выше значений, полу-

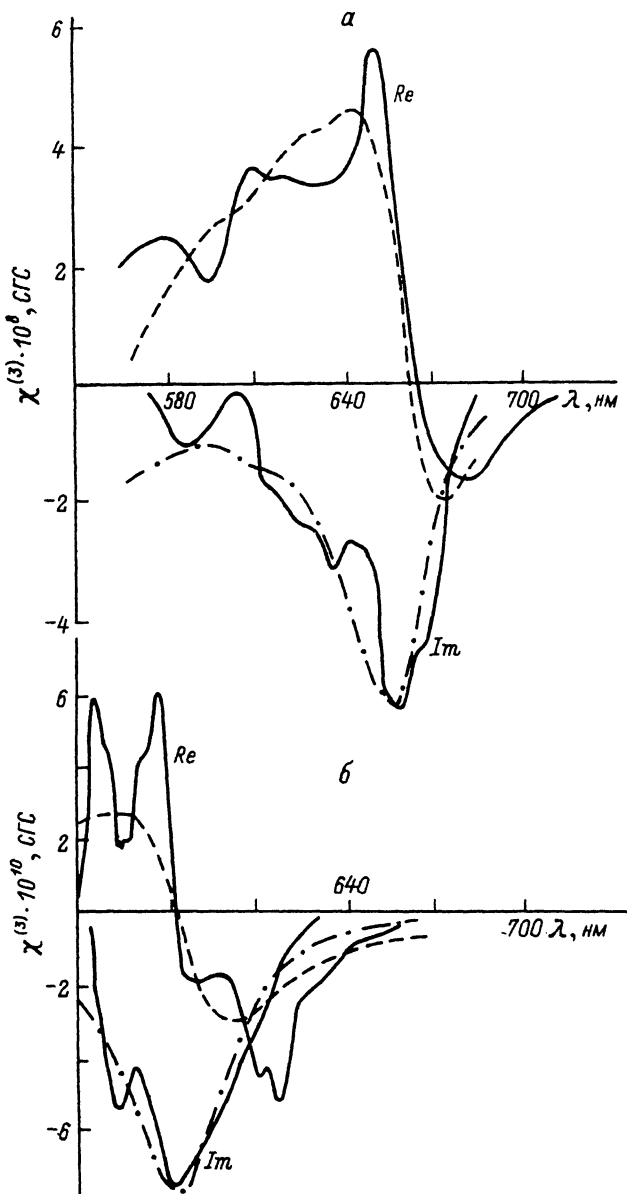


Рис. 3. Рассчитанные спектры действительной (штрих) и мнимой (штрихпунктир) части нелинейной кубической восприимчивости микрокристаллов CdSe (80 K) при следующих значениях параметров: $R^* = 7.5$ нм, $N^* = 10^{13}$ см $^{-3}$, $\tau_e = 1.7$ нс (а) и $R^* = 3.3$ нм, $N^* = 2.5 \cdot 10^{13}$ см $^{-3}$, $\tau_e = 60$ пс (б). Сплошной линией показаны измеренные в [7] спектры нелинейных восприимчивостей микрокристаллов CdSe со средним радиусом $\bar{R} = 6$ (а) и 3.5 нм (б).

ченных для образца с $\bar{R} = 6$ нм. Заметим, однако, что объемная концентрация работающих микрокристаллов ξ^* в последнем случае составляет лишь около 2×10^{-5} , что дает для эффективной нелинейной восприимчивости $\chi_{eff}^{(3)}$, рассчитанной на единицу объема полупроводника ($\chi_{eff}^{(3)} = \chi^{(3)} / \xi^*$), величину около $3 \cdot 10^{-3}$ CGS, что близко к значениям $\chi^{(3)}$ для объемного CdSe.

Таким образом, результаты работы показывают, что дискретная атомоподобная структура энергетического спектра носителей в полупроводниковых микрокристаллах (квантовых точках) может проявляться в спектрах нелинейного поглощения даже в том случае, если она не разрешается в спектрах поглощения невозбужденных образцов. Этот эффект обусловлен селективирующим действием излучения накачки, приводящим к частичному подавлению неоднородного уширения. Проведенные в работе вычисления нелинейных кубических восприимчивостей хорошо объясняют форму экспериментально регистрируемых спектров Re и $Im\chi^{(3)}$, а также зависимость величины нелинейности от размеров микрокристаллов и характерного времени жизни носителей.

В заключение автор благодарит В. С. Днепровского за внимание к работе и полезные дискуссии.

Список литературы

- [1] Эфрос Ал. Л., Эфрос Э. Л. // ФТП. 1982. Т. 16. № 7. С. 1209—1214.
- [2] Нелинейная спектроскопия / Под ред. Н. Бломбергена. М.: Мир, 1979. 586 с.
- [3] Вандышев Ю. В., Днепровский В. С., Екимов А. И., Окороков Д. К., Попова Л. Б., Эфрос Ал. Л. // Письма в ЖЭТФ. 1987. Т. 46. № 10. С. 393—396.
- [4] Peydambarian N., Koch S. W. Semiconductor nonlinear materials // Nonlinear photonics / Ed. Gibb H. M., Khitrova G., Peydambarian N. Springer—Verlag, Berlin Heiderberg, 1990. P. 7—60.
- [5] Spiegelberg C., Henneberger F., Puls J. // Superlattices and Microstructures. 1991. V. 9. N 4. P. 487—491.
- [6] Вандышев Ю. В., Днепровский В. С., Климов В. И. // Письма в ЖЭТФ. 1991. Т. 53. № 6. С. 301—306.
- [7] Вандышев Ю. В., Днепровский В. С., Климов В. И. // ЖЭТФ. 1992. Т. 101. № 1. С. 270—283.
- [8] Chemla D. S., Miller D. A. B. // J. Opt. Soc. Am. B. 1985. V. 2. N 7. P. 1155—1173.
- [9] Hanamura E. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. N 3. P. 1273—1279.
- [10] Dneprovskii V. S., Efros Al. L., Ekimov A. I., Klimov V. I., Kudriavtsev I. A., Novikov M. G. // Sol. St. Comm. 1990. V. 74. N 7. P. 555—557.
- [11] Zimin L. G., Gaponenko S. V., Malinovskii I. E., Lebed V. Yu., Kuznetsov P. I., Yakusheva G. G., Kuznetsov A. V. // Phys. Stat. Sol. (b). 1990. V 159. N 1. P. 449—456.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило в Редакцию
11 марта 1992 г.