

НЕКОГЕРЕНТНОЕ ФОТОННОЕ ЭХО В НЕОДНОРОДНОМ АНСАМБЛЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

А. И. Аржанов^{1,2}, К. Р. Каримуллин^{1,2}, А. В. Наумов^{1,2}

Разработана простая и эффективная методика изготовления однородных плёнок коллоидных квантовых точек. В приготовленных тонких пленках квантовых точек зарегистрированы и исследованы сигналы некогерентного фотонного эха в широком диапазоне криогенных температур (от 4.5 до 50 K). Построена температурная зависимость обратного времени оптической дефазировки и проанализированы возможные механизмы, обуславливающие сверхбыструю дефазировку в указанном диапазоне температур.

Ключевые слова: оптическая дефазировка, квантовые точки, фотонное эхо, коллоидный раствор, тонкие пленки, нанокристаллы.

Введение. Интенсивное развитие квантовой электроники и квантовой оптики связано с постоянным ростом требований к используемым материалам и методам их исследования. В последние десятилетия широкое распространение получили полупроводниковые нанокристаллы – квантовые точки (КТ). Благодаря высокому квантовому выходу, фотостабильности, наличию широкой полосы поглощения и узкого перестраиваемого спектра люминесценции [1], КТ используются для создания новых светоизлучающих устройств и фотовольтаических элементов. Флуоресцирующие метки и сенсоры на основе КТ имеют большие перспективы для использования в медицине и биологии для диагностики и визуализации [2]. Использование КТ в приложениях квантовой оптики, например, для лазерной генерации, обуславливает необходимость детального исследования релаксационных процессов, которые приводят к разрушению когерентных состояний. Целью данной работы было исследование быстропротекающих процессов

¹ Институт спектроскопии РАН, 108840 Россия, Москва, Троицк, ул. Физическая, 5.

² Московский педагогический государственный университет, 119435 Россия, Москва, ул. Малая Пироговская, 29/7; e-mail: arzhanov.artiom@gmail.com.

оптической дефазировки в оптически плотных ансамблях квантовых точек методами фотонной эхоспектроскопии.

Объекты исследования и пробоподготовка. Определяющую роль в экспериментах по фотонному эху играет приготовление образцов для исследования. Образец должен иметь достаточную концентрацию излучающих центров, высокую оптическую плотность и однородность.

В данной работе мы исследовали образцы с КТ CdSe/CdS/ZnS (размер 3–7 нм, производство QD-Light, Россия). Образцы для исследования были изготовлены из высококонцентрированного раствора КТ в толуоле двумя различными способами. Тонкие пленки полиизобутилена (ПИБ) с КТ получены методом центрифугирования (т.н. spin-coating) смеси ПИБ – КТ – толуол на стеклянной подложке. В пленках, приготовленных с помощью данной методики, не удалось наблюдать сигналы фотонного эха и четырехволнового смешения. Из-за большого количества внутренних неоднородностей в полимерных образцах наблюдалось сильное паразитное рассеяние, препятствующее регистрации сигналов фотонного эха. Для приготовления однородных по структуре образцов с высокой оптической плотностью была разработана оригинальная методика и создан экспериментальный стенд [3]. Данный стенд состоит из двух стеклянных пластин, расположенных перпендикулярно друг к другу. Одна из пластин закреплена неподвижно в горизонтальном положении, другая, перпендикулярно первой – на двухкоординатной микрометрической подвижке. Небольшое количество концентрированного раствора КТ в толуоле (без ПИБ) при помощи дозатора наносили на стеклянную подложку, закрепленную на подвижке. Подложку с каплей раствора передвигали к неподвижно закрепленной пластине, после касания с которой капля растекалась по ее грани и удерживалась на ней за счет поверхностного натяжения. Далее, используя микрометрическую подвижку, раствор слой за слоем наносили на подложку. После нанесения слоя толуол испарялся, оставляя на поверхности тонкую пленку КТ. Путем подбора скорости перемещения пластины и расстояния между пластинами были получены пленки КТ с меньшим количеством трещин, а также с большой оптической плотностью.

Приготовленные двумя способами образцы были исследованы методами люминесцентной микроспектроскопии. На рис. 1 представлены изображения образцов в белом свете, а также их люминесцентные изображения. Оптическая характеристика образцов на основе анализа подобных изображений позволяет выявить преимущества и недостатки различных методов изготовления. При использовании техники центрифугирования

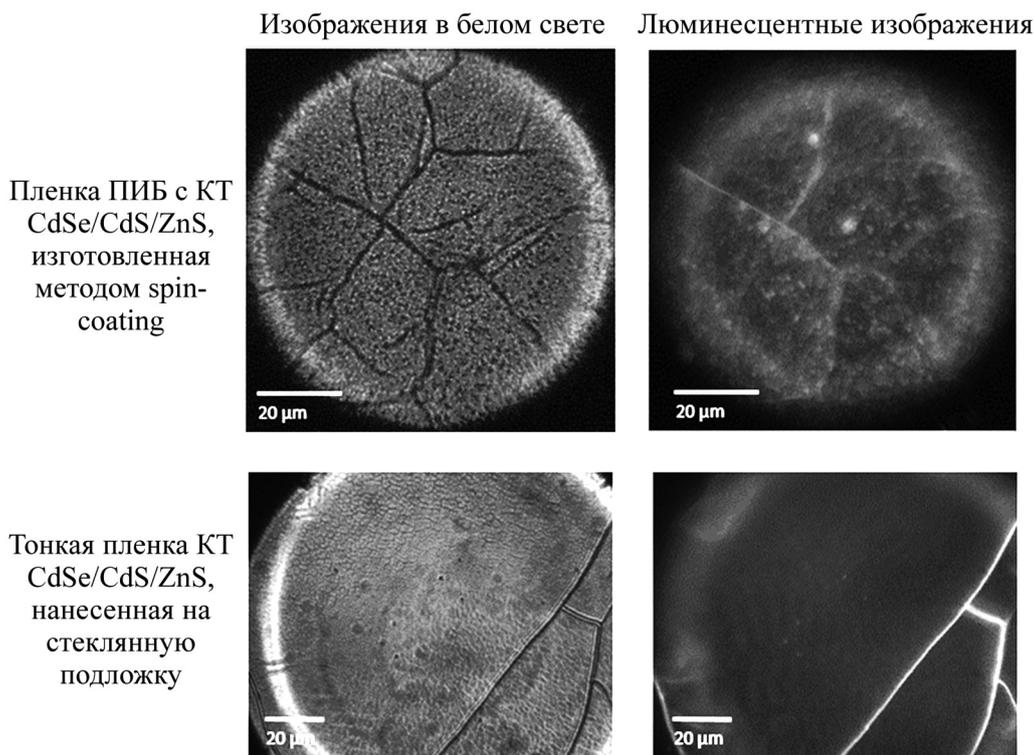


Рис. 1: Изображения в белом свете и люминесцентные изображения пленок с квантовыми точками CdSe/CdS/ZnS на основе полиизобутилена и на стеклянной подложке.

получаются образцы с большим количеством неоднородностей, связанных с агломерацией КТ. Дополнительным недостатком этого метода является большой расход КТ. Образцы КТ, нанесенных на стеклянную подложку, представляют собой однородные слои равномерно распределенных КТ. Высокая концентрация КТ наблюдается лишь вблизи трещин.

Экспектроскопия тонких пленок квантовых точек. Эксперименты по регистрации сигналов фотонного эха и четырехволнового смешения выполнены на спектрометре некогерентного фотонного эха (НФЭ). Установка состоит из двух основных частей, первая из которых – суперлюминесцентный источник излучения. Данный источник представляет собой безрезонаторный широкополосный лазер на красителе (родамин-6G), с поперечной накачкой второй гармоникой импульсного твердотельного Nd:YAG лазера LS-2131M-10-FF (производство Lotis ТП, Беларусь). Импульсный лазер накачки обладает основными характеристиками: энергия импульса $\geq 125/45$ мДж; частота повторения импульсов: 0.1; 0.5; 1; 2; 5; 10 Гц; длительность импульса: 6–9 нс. Вторая часть – спектрометр, состоящий из двух линий временных задержек, формирующих ос-

новой и задержанный лазерные импульсы. Задержка между импульсами регулируется путем изменения оптической длины в одной из линий; вторая линия – с фиксированной длиной. Задержка между первым и вторым импульсами задается в пределах от 5.6 фс до 4 нс, с шагом, кратным 5.6 фс. Для проведения криогенных измерений образец устанавливается в измерительную камеру оптического гелиевого криостата (производство RTI, Черноголовка) с прецизионным регулированием температуры при помощи термоконтроллера Lakeshore 93С. Сигналы фотонного эха регистрируются скоростной чувствительной камерой Cooke Corporation SensiCam HighSpeed CCD и анализируются при помощи специального аппаратно-программного комплекса.

В приготовленных образцах КТ CdSe/CdS/ZnS, высаженных на стеклянную подложку, были зарегистрированы различные кривые спада сигналов четырехволнового смещения и фотонного эха. Анализируя полученные кривые в рамках той или иной модели, можно получить характерные времена оптической дефазировки.

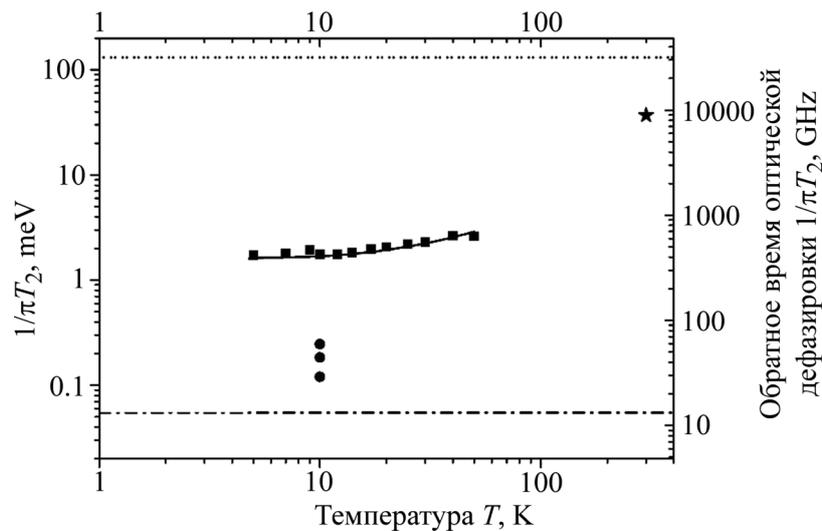


Рис. 2: Температурная зависимость обратного времени оптической дефазировки $1/\pi T_2$ в интервале температур 4.5 – 50 K, измеренная в ансамбле КТ CdSe/CdS/ZnS (квадраты). Аппроксимация данной зависимости формулой (1) (сплошная линия). Ширины спектров одиночных КТ CdSe (кружки), измеренные при температуре 10 K [4]. Средняя ширина спектров люминесценции одиночных 4.3 нм КТ CdSe/CdS/ZnS при комнатной температуре (звездочка), а также раствора этих КТ в толуоле (пунктирная линия). Естественная ширина спектра КТ CdSe/CdS/ZnS (штрихпунктирная линия).

Далее были проведены измерения кривых спада сигналов НФЭ при $T = 4.5 - 50$ К и построена температурная зависимость обратного времени оптической дефазировки $1/\pi T_2(T)$ (см. рис. 2). Для сравнения здесь же приведены данные других исследований. Кружками отмечены значения ширин бесфононных спектральных линий для трех КТ CdSe, измеренных при $T = 10$ К группой M. G. Wawendi [4]. Указанные значения спектральной ширины по величине меньше, чем значения обратного времени оптической дефазировки, измеренные нами методом НФЭ в ансамбле КТ. По-видимому, это обуславливается дисперсией КТ по размерам, которая может вызывать дополнительное спектральное уширение в ансамбле. В верхней части рисунка звездочка соответствует среднему значению ширины спектров люминесценции для одиночных КТ, а пунктирная линия – для ансамбля КТ CdSe/CdS/ZnS, измеренному методами конфокальной люминесцентной спектроскопии при комнатной температуре. Штрих-пунктирной линией на рисунке обозначена естественная ширина $\Gamma_0 = 1/2\pi T_1$ ($T_1 = 12$ нс), определённая по данным измерения кинетики люминесценции раствора КТ CdSe/CdS/ZnS). Таким образом, полученные методом НФЭ данные для температурной зависимости обратного времени оптической дефазировки в ансамбле КТ хорошо соотносятся с приведенными выше данными других исследований.

По аналогии с работой [5], посвященной эхоспектроскопии эпитаксиальных КТ, измеренную методом НФЭ температурную зависимость мы описали следующим образом:

$$\Gamma = \Gamma_0 + \Gamma_{\text{sample}} + AT + \frac{B}{\exp\left(\frac{C}{T}\right) - 1}, \quad (1)$$

где Γ_0 – естественная ширина спектральной линии; A , B и C – подгоночные параметры. Результат аппроксимации показан на рис. 2 сплошной линией.

Заключение. Разработана методика приготовления образцов с полупроводниковыми квантовыми точками с высокой оптической плотностью и хорошим оптическим качеством, что дало возможность зарегистрировать и исследовать в них сигналы фотонного эха и четырехволнового смешения. Методом некогерентного фотонного эха измерена температурная зависимость обратного времени оптической дефазировки $1/\pi T_2$ в ансамбле квантовых точек CdSe/CdS/ZnS. В отличие от ансамбля примесных молекул органических красителей, для которых время оптической дефазировки T_2 при криогенных температурах составляет величины порядка единиц наносекунд, в случае КТ имеет место быстрая релаксационная динамика (с характерными временами сотни фемтосекунд). Возможные причины столь быстрых процессов могут быть связаны с неоднородностью структуры самих КТ, с особенностями внутренней динамики излучающего

ядра (например, с эффектом мерцания КТ), а также с поверхностными состояниями на оболочках КТ. Кроме того, к быстрой релаксации в ансамбле КТ могут приводить дисперсия по размеру и сильно неоднородное локальное окружение.

К. Р. Каримуллин и А. И. Аржанов благодарят за поддержку грант Президента РФ для молодых ученых – кандидатов наук (проект МК-342.2017.2). Авторы статьи являются членами ведущей научной школы Российской Федерации «Спектроскопия атомов, молекул и конденсированных сред» НШ-7035.2016.2 под руководством чл.-корр. РАН Е. А. Виноградова.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] I. P. Suzdalev, *Nanotechnology Physics and Chemistry of Nanoclusters, Nanostructures, and Nanomaterials* (Komkniga, Moscow, 2005) [in Russian].
- [2] I. L. Medintz, H. N. Uyeda, E. R. Goldman, and Y. Mattuosi, *Nature Materials* **4**, 435 (2005).
- [3] K. R. Karimullin, M. V. Knyazev, A. I. Arzhanov, et al., *J. Phys: Conf. Ser.* **859**, art. No 012010 (2017).
- [4] S. A. Empedocles, D. J. Norris, and M. G. Bawendi, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3873 (1996).
- [5] G. Moody, M. E. Siemens, A. D. Bristow, et al., *Phys. Rev. B* **83**, art. No 115324 (2011).

По материалам XV Всероссийского молодежного Самарского конкурса-конференции научных работ по оптике и лазерной физике

Поступила в редакцию 29 января 2018 г.