

УДК 535.14

## ЗАПЕРТОЕ ЭКСИТОННОЕ ЭХО И МОДУЛЯЦИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ НА ЛОКАЛИЗОВАННЫХ ЭКСИТОНАХ В АНСАМБЛЯХ НАНОЧАСТИЦ С ИЗЛУЧАЮЩИМ ЯДРОМ CdSe

© 2021 г. **В. В. Самарцев**<sup>1</sup>, Т. Г. Митрофанова<sup>1</sup>, \*, О. Х. Хасанов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Казанский физико-технический институт имени Е.К. Завойского – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки “Федеральный исследовательский центр “Казанский научный центр Российской академии наук”, Казань, Россия

<sup>2</sup> Государственное научно-производственное объединение

“Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению”, Минск, Беларусь

\*E-mail: tagemi@mail.ru

Поступила в редакцию 05.07.2021 г.

После доработки 26.07.2021 г.

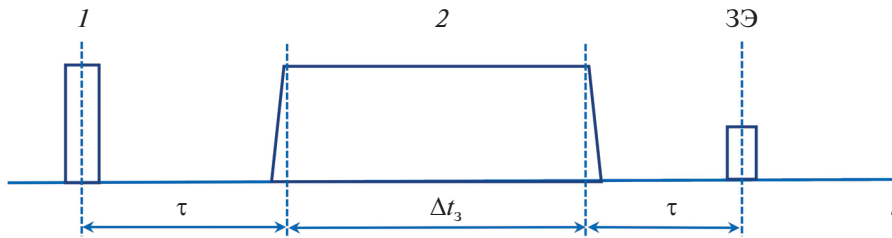
Принята к публикации 27.08.2021 г.

Теоретически исследованы возможность и условия возбуждения запертого экситонного эха и реализации модуляционной спектроскопии на локализованных экситонах в ансамбле нанокристаллов с излучающим ядром CdSe.

DOI: 10.31857/S0367676521120280

Данная работа посвящена теоретическому исследованию возможности и условий использования запертого экситонного эха в модуляционной электронно-ядерной спектроскопии нанокристаллов с излучающим ядром CdSe. В качестве примера остановимся на экспериментальных работах двух российских научных групп, исследующих нанокристаллы с излучающим ядром CdSe методами когерентной оптической спектроскопии. Одна из них – экспериментальная группа, работающая в Институте спектроскопии РАН (Москва, Троицк), сообщившая в работе [1] о детектировании сигналов некогерентного фотонного эха в тонком слое полупроводниковых квантовых точек CdSe/CdS/ZnS. Образцы были изготовлены по методике, описанной в [2, 3]. Более подробно описание используемой экспериментальной техники см. в [4–8]. Этой же группой были выполнены исследования температурно-зависимых спектров люминесценции квантовых точек с излучающим ядром CdSe, внедренных внутрь твердых прозрачных матриц [9–12]. Исследования показали сильное влияние окружающей матрицы, а также концентрации и дисперсии размеров квантовых точек на фотофизические и люминесцентные свойства таких нанокомпозитных материалов [13–16]. Вторая экспериментальная группа проводит свои исследования в Казанском физико-техническом институте на квантовых точках CdSe/CdS, растворенных в толуоле [17–19] и внедренных в полимер [20].

Первое упоминание о “запертом” эхе, являющемся аналогом стимулированного эха, содержится в экспериментальной работе [21]. Новизна нашего исследования состоит в том, что рассматриваемое нами “запертое” эхо имеет экситонную природу. В отличие от стимулированного эха роль возбуждающих импульсов в запертом экситонном эхе играют “неплоские” фронты второго трапециевидного оптического импульса. Это двухимпульсный аналог “краевого” (одноимпульсного) эха, обнаруженного А. Блумом [22]. Одноимпульсное экситонное эхо было теоретически рассмотрено в работе [23] в 1978 г., а впервые экситонное эхо (в том числе – в монокристалле CdS) было предсказано в работе [24] в 1971 г. После этой публикации авторы возвращались к явлению экситонного эха неоднократно и, в частности, в связи с проблемой экситонного эха полупроводниковых квантовых точках (ПКТ) [25]. В данной работе мы будем также адресоваться к статье, посвященной стимулированному фотонному эху на квантовых точках CdSe/CdS (ядро-оболочка) [26]. Поскольку ядро квантовой точки CdSe имеет мало атомов (поглотителей), то сечение поглощения ПКТ мало. Однако макроскопически много поглотителей имеет оболочка (в нашем случае – CdS) и/или окружающая матрица в случае композитного материала. Поэтому если осуществлять возбуждение в полосу поглощения подложки [27], то почти каждому фотону лазер-



**Рис. 1.** Порядок возбуждения сигнала запертого эха (ЗЭ): 1 и 2 – возбуждающие импульсы,  $\tau$  – интервал между импульсами,  $\Delta t_3$  – длительность запирающего (трапециевидного) импульса,  $t$  – время.

ного импульса будет соответствовать электронно-дырочная пара в подложке. Сечение поглощения фотоэлектрона подложки ПКТ на четыре порядка превышает сечение поглощения фотона ядра ПКТ (CdSe). Поэтому, следуя [27], при возбуждении ПКТ через полосу поглощения подложки мы увеличиваем интенсивность отклика на четыре порядка. При короткоимпульсном лазерном воздействии на ансамбль наночастиц CdSe в полосу экситонного поглощения в нем постоянно рождаются свободные электронно-дырочные пары, которые, теряя энергию, превращаются в экситоны. Поскольку боровский радиус свободного экситона (равный нескольким нанометрам) сравним или превышает размер нанокристалла, то волновая функция такого экситона заполняет весь нанокристалл. Здесь, при исследовании запертого экситонного эха в режиме двойных резонансов мы следуем работе [28].

Напомним, что методика стимулированного фотонного эха в режиме двойного оптико-магнитного резонанса изложена в работах [29–32]. В случае наночастиц типа CdSe/CdS резонансное радиочастотное поле на ядра Cd должно подаваться в течение записывающего импульса. Порядок возбуждения запертого эха пояснен на рис. 1.

Следуя формализму, изложенному в [29–32], получаем конечное выражение для интенсивности когерентных откликов системы в направлении волнового вектора  $\vec{k}$  в момент времени  $t$ , больший  $\Delta t_1 + \Delta t_3 + \tau$ , в виде:

$$I(\vec{k}, t) = I_0(\vec{k}) \cdot F(t)F(t)^*, \quad (1)$$

где  $I_0(\vec{k})$  – интенсивность спонтанного излучения изолированной частицы из верхнего энергетического состояния в направлении  $\vec{k}$ , а произведение комплексно-сопряженных функций  $F(t)F(t)^*$  описывает когерентный отклик от всех рабочих частиц образца с учетом СТВ – сверхтонкого и ССТВ – суперсверхтонкого взаимодействий. Мы запишем это произведение для случая  $\Delta\omega \cdot \Delta t_3 \gg \theta_2$  (где  $\Delta\omega$  – неоднородная ширина резонансной спектральной линии,  $\theta_2$  – импульсная площадь запира-

ющего импульса), что при центральном возбуждении справедливо для крыльев неоднородно уширенной линии. Имея в виду, что  $\Delta t_1 \ll \Delta t_3$ , функция  $F(t)$  записывается в виде:

$$F(t) = i \frac{\theta_1 \theta_2^2}{\Delta t_1 \Delta t_3^2} \int_{-\infty}^{\infty} d(\Delta\omega) g(\Delta\omega) \times \\ \times \left\{ \frac{1}{\Delta\omega^3} [\sin(t - 2\tau - \Delta t_3) \Delta\omega 2 \sin(t - 2\tau - 2\Delta t_3) \times \right. \\ \times \Delta\omega - i \sin(t - 2\tau + 2\Delta t_3)] \Big\} \times \\ \times A \sum_j^N e^{i(2\vec{k}_2 - \vec{k}_1 - \vec{k}_j) \vec{r}_j}, \quad (2)$$

где  $A = \left[ 1 - \frac{C^2 \Delta t_3^2}{2} \cos^2 \gamma + \sin^2 \gamma \cos 2C\tau \right]^{1/2}$ ,  $g(\Delta\omega)$  – функция распределения параметра расстройки  $\Delta\omega = \omega - \omega_0$ ,  $\omega$  – центральная частота лазерного импульса,  $\omega_0$  – частота возбуждаемого спинового “пакета” неоднородно уширенной линии,  $\theta_{1,2} = \hbar^{-1} p E_{0(1,2)} \Delta t_{1,2}$  – “площади” первого и второго возбуждающих импульсов прямоугольной формы,  $p$  – модуль электрического дипольного момента резонансного перехода,  $E_{0(1,2)}$  – напряженность электрического поля соответствующих импульсов,  $C$  – константы СТВ и ССТВ,  $\gamma$  – “площадь” радиочастотного импульса,  $\vec{k}_1$  и  $\vec{k}_2$  – волновые векторы первого и второго (запирающего) импульсов,  $\vec{r}_j$  – радиус-вектор местоположения  $j$ -ой частицы. Первый член в фигурной скобке соответствует “запертому” экситонному эху (ЗЭЭ), испускаемому в момент времени  $t = 2\tau + \Delta t_3$ . Второй и третий члены соответствуют обычному экситонному эху в момент времени  $2(\tau + \Delta t_3)$ . Оба эхо-сигнала генерируются в направлении  $\vec{k} = \vec{k}_2 - \vec{k}_1$ . Двойное суммирование по местоположениям частиц в выражении (1) проводится аналогично [33] и при  $\vec{k}_1 \parallel \vec{k}_2$  приводит к множителю  $N^2 \lambda^2 / 4\epsilon S$ , где  $N$  – число активных

наночастиц,  $\lambda$  – длина волны излучаемого света,  $S$  – рабочее сечение образца,  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость среды.

Множитель  $A^2$  описывает модуляцию интенсивности запертого экситонного эха, обязанную СТВ и ССТВ. При  $\gamma = \pi/2$  экситонная эхо-модуляция принимает простой вид:  $1 - \frac{C^2 \Delta t_3^2}{2} \cos 2C\tau$ .

При  $C = 0$  этот множитель равен единице. Снимаемая зависимость интенсивности запертого экситонного эха от  $\tau$ , получаем информацию о константах СТВ и ССТВ. Эта методика обещает оказаться эффективной в спектроскопии крыльев линии.

Исследование выполнено при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-02-00545а).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каримуллин К.Р., Аржанов А.И., Наумов А.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2018. Т. 82. № 11. С. 1620; Karimullin K.R., Arzhanov A.I., Naumov A.V. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2018. V. 82. No. 11. P. 1478.
2. Каримуллин К.Р., Аржанов А.И., Наумов А.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2017. Т. 81. № 12. С. 1581; Karimullin K.R., Arzhanov A.I., Naumov A.V. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2017. V. 81. No. 12. P. 1396.
3. Karimullin K.R., Knyazev M.V., Arzhanov A.I. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2017. V. 859. Art. No. 012010.
4. Аржанов А.И., Каримуллин К.Р., Наумов А.В. // Кр. сообщ. физ. ФИАН. 2018. Т. 45. № 3. С. 39; Arzhanov A.I., Karimullin K.R., Naumov A.V. // Bull. Lebedev Phys. Inst. 2018. V. 45. No. 3. P. 91.
5. Knyazev M.V., Karimullin K.R., Naumov A.V. // Phys. Stat. Sol. (RRL). 2017. V. 11. No. 3. Art. No. 1600414.
6. Каримуллин К.Р., Князев М.В., Наумов А.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2014. Т. 78. № 12. С. 1539; Karimullin K.R., Knyazev M.V., Naumov A.V. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2014. V. 78. No. 12. P. 1254.
7. Karimullin K., Knyazev M., Eremchev I. et al. // Meas. Sci. Technol. 2013. V. 24. No. 2. Art. No. 027002.
8. Каримуллин К.Р., Князев М.В., Вайнер Ю.Г., Наумов А.В. // Опт. и спектр. 2013. Т. 114. № 6. С. 943; Karimullin K.R., Knyazev M.V., Vainer Yu.G., Naumov A.V. // Opt. Spectr. 2013. V. 114. No. 6. P. 859.
9. Магарян К.А., Каримуллин К.Р., Васильева И.А., Наумов А.В. // Опт. и спектр. 2019. Т. 126. № 1. С. 50; Magaryan K.A., Karimullin K.R., Vasilieva I.A., Naumov A.V. // Opt. Spectrosc. 2019. V. 126. No. 1. P. 41.
10. Karimullin K.R., Mikhailov M.A., Georgieva M.G. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2018. V. 951. Art. No. 012011.
11. Magaryan K.A., Mikhailov M.A., Karimullin K.R. et al. // J. Lumin. 2016. V. 169. P. 799.
12. Магарян К.А., Михайлов М.А., Каримуллин К.Р. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2014. Т. 78. № 12. С. 1629; Magaryan K.A., Mikhailov M.A., Karimullin K.R. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2014. V. 78. No. 12. P. 1336.
13. Karimullin K.R., Arzhanov A.I., Eremchev I.Yu. et al. // Laser Phys. 2019. V. 29. № 12. Art. No. 124009.
14. Еськова А.Е., Аржанов А.И., Магарян К.А. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 1. С. 48; Eskova A.E., Arzhanov A.I., Magaryan K.A. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 1. P. 40.
15. Eskova A.E., Arzhanov A.I., Magaryan K.A. et al. // EPJ Web Conf. 2020. V. 220. Art. No. 03014.
16. Karimullin K.R., Arzhanov A.I., Es'kova A.E. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2020. V. 1461. Art. No. 012114.
17. Nikiforov V.G., Leontyev A.V., Shmelev A.G. et al. // Laser Phys. Lett. 2019. V. 16. № 6. Art. No. 65901.
18. Shmelev A.G., Zharkov D.K., Leontyev A.V. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2018. V. 1068. Art. No. 012013.
19. Шмелев А.Г., Леонтьев А.В., Жарков Д.К. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2018. Т. 82. № 8. С. 1133; Shmelev A.G., Leontyev A.V., Zharkov D.K. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2018. V. 82. No. 8. P. 1027.
20. Шмелёв А.Г., Леонтьев А.В., Жарков Д.К. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2017. Т. 81. № 5. С. 601; Shmelev A.G., Leontyev A.V., Zharkov D.K. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2017. V. 81. No. 5. P. 557.
21. Liao P.F., Hartmann S.R. // Phys. Lett. 1973. V. 44A. P. 361.
22. Bloom A.L. // Phys. Rev. 1955. V. 98. P. 1105.
23. Самарцев В.В., Сиразиев А.И., Трайбер А.С. // ФТТ. 1978. Т. 20. № 10. С. 3169.
24. Гадомский О.Н., Самарцев В.В. // ФТТ. 1971. Т. 13. № 9. С. 2806.
25. Самарцев В.В., Камалова Д.И., Митрофанова Т.Г. // Изв. РАН. Сер. физ. 2018. Т. 82. № 12. С. 1738; Samartsev V.V., Kamalova D.I., Mitrofanova T.G. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2018. V. 82. No. 12. P. 1574.
26. Samartsev V.V., Mitrofanova T.G. // Laser Phys. 2016. V. 26. No. 12. Art. No. 125203.
27. Осадько И.С. Флукутирующая флуоресценция наночастиц. Москва: Физматлит, 2011. 315 с.
28. Самарцев В.В., Кавеева З.М., Трайбер А.С., Хадыев И.Х. // Опт. и спектр. 1979. Т. 46. С. 608.
29. Liao R.G., Hu P., Leight R., Hartmann S.R. // Phys. Rev. 1974. V. 9A. P. 332.
30. Кавеева З.М., Самарцев В.В. // Опт. и спектр. 1973. Т. 35. С. 379.
31. Кавеева З.М., Самарцев В.В. // Опт. и спектр. 1974. Т. 37. С. 812.
32. Кавеева З.М., Самарцев В.В. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1981. Т. 45. № 8. С. 1537.
33. Samartsev V.V., Usmanov R.G., Khadiev I.Kh. et al. // Phys. Stat. Sol. B. 1976. V. 76. P. 55.

## Locked exciton echo and modulation spectroscopy on localized excitons of an ensemble of nanoparticles with CdSe emitting core

**V. V. Samartsev<sup>a</sup>, T. G. Mitrofanova<sup>a, \*</sup>, O. Kh. Khasanov<sup>b</sup>**

<sup>a</sup> *Zavoisky Physical-Technical Institute, Kazan Scientific Center of RAS, Kazan, 420029 Russia*

<sup>b</sup> *Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus, Minsk, 220072 Belarus*

*\*e-mail: tagemi@mail.ru*

The possibility and conditions of the locked exciton echo excitation and the modulation spectroscopy realization on the localized excitons of an ensemble of nanoparticles with CdSe emitting core are theoretically investigated.