

УДК 535.14

НЕКОГЕРЕНТНОЕ ЭКСИТОННОЕ ЭХО В СЛОЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdSe/CdS/ZnS

© 2022 г. **В. В. Самарцев¹, Т. Г. Митрофанова^{1, *}, А. П. Сайко², О. Х. Хасанов²**

¹Казанский 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

²Государственное научно-производственное объединение

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

*E-mail: tagemi@mail.ru

Поступила в редакцию 17.01.2022 г.

После доработки 07.02.2022 г.

Принята к публикации 21.02.2022 г.

Теоретически исследованы возможность и условия генерации некогерентного экситонного эха в слое полупроводниковых квантовых точек CdSe/CdS/ZnS.

DOI: 10.31857/S0367676522060230

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время практические перспективы развития короткоимпульсной лазерной оптики связывают с созданием квантовой памяти и квантовых процессоров, рабочими средами которых, на наш взгляд, могут быть полупроводниковые наноструктуры, содержащие полупроводниковые квантовые точки (ПКТ). В России нам известны несколько лабораторий, в которых исследуются спектральные и фотофизические свойства ПКТ. Среди них выделим экспериментальную группу, работающую в Институте спектроскопии РАН (Москва, Троицк), где были исследованы однородные слои ПКТ CdSe/CdS/ZnS размером 3–7 нм [1]. Исследуемые образцы были изготовлены с использованием оригинальной методики “шаберного” нанесения тонких пленок квантовых точек из раствора на поверхность стеклянной подложки [2].

В представленной теоретической статье нами будут использованы экспериментальные результаты по фотонному эху в тонком слое ПКТ CdSe/CdS/ZnS [1]. При столь малых размерах ПКТ они уподобляются по своим свойствам атомам и нередко называются “искусственными атомами” с дискретным набором энергетических состояний. Заметим, что такие наноразмеры ПКТ практически совпадают с размерами экситонов Ванье–Мотта, возникающих в полупроводниковых структурах при лазерном возбуждении. Поэтому для авторов данной работы первой задачей стал поиск ответа на вопрос: не является ли обнаруженное в работе [1] эхо экситонным эхо-сигналом? Если это так, то сразу же возникает второй

вопрос, рассматриваемый в данной статье: может ли такое экситонное эхо быть некогерентным? Этот вопрос мы уже поднимали в работах [3, 4]. С физикой некогерентного фотонного эха (НФЭ) и соответствующей аппаратурой для его наблюдения можно ознакомиться в монографии [5]. Отметим, что наблюдение и детектирование сигналов фотонного эха в [1] осуществлялось с использованием низкотемпературного спектрометра некогерентного фотонного эха [6–8].

НЕКОГЕРЕНТНОЕ ФОТОННОЕ ЭХО В АНСАМБЛЕ ПКТ CdSe/CdS/ZnS

В работе [1] сообщалось о наблюдении НФЭ в тонком слое ПКТ CdSe/CdS/ZnS нанесенном на стеклянную подложку из раствора в толуоле. Авторы работы использовали в качестве основы для изготовления образцов квантовые точки, изготовленные производителем “QD-light” (Россия) методом коллоидного синтеза. Отмечалось, что наличие двух оболочек из CdS и ZnS вокруг ядра CdSe способствует улучшению излучательных свойств, фотостабильности и высокому квантовому выходу по сравнению с нанокристаллами с одной оболочкой и без оболочки [9]. Согласно [1], возбуждение сигналов фотонного эха в тонких пленках ПКТ CdSe/CdS/ZnS осуществлялось на длине волны 580 нм при температуре 10 К. Обнаруженное время поперечной необратимой фазовой релаксации T_2 составило 0.75 пс.

Следует отметить, что уже поставлены короткоимпульсные эксперименты [10, 11] (см. также

монографию [12]) на квантовых точках, в которых фотонное возбуждение приводит к формированию в образцах с ПКТ экситонов, а сами экситоны в квантовой точке играют роль кубита – единицы квантовой информации. Более того, в работе [13] мы рассмотрели вопрос о создании логического квантового вентиля на экситонах в ПКТ. Возбуждение и детектирование оптических откликов (типа НФЭ) в этом случае можно осуществлять с помощью призм полного внутреннего отражения [14]. В режиме НФЭ “шумовой” оптический импульс, согласно [9], возбудит сначала свободные электронно-дырочные пары, которые затем, теряя энергию, превратятся в связанные электронно-дырочные пары, т.е. в экситоны Ванье–Мотта. Важно понять, будут ли экситоны свободными, т.е. перемещающимися от одной квантовой точки к другой, или на оболочках ПКТ их ожидает локализация? От ответа на этот вопрос зависит то, как именно формируется некогерентное экситонное эхо (НЭЭ) в слое ПКТ: на свободных или на локализованных экситонах.

ЭКСИТОННАЯ ПРИРОДА НЕКОГЕРЕНТНОГО ФОТОННОГО ЭХА НА КВАНТОВЫХ ТОЧКАХ

Первые экспериментальные работы по некогерентному фотонному эху [15, 16] относятся к 1984 году. В нашей стране эта методика возбуждения фотонного эха (ФЭ) впервые была реализована и функционирует в настоящее время в Институте спектроскопии РАН [17, 18]. Можно показать (см., например, [19, 20]), что временное разрешение методики ФЭ определяется в общем случае не длительностью возбуждающих импульсов, а временем когерентности излучения. Это означает, что при использовании широкополосного источника оптического излучения, когда время когерентности намного меньше длительности наносекундного возбуждающего импульса, временное разрешение методики ФЭ может достигать фемтосекундного диапазона. В [17] было экспериментально показано, что при использовании широкополосного (“шумового”) импульсного источника излучения с шириной спектра в сотни см^{-1} удается достичь временного разрешения методики ФЭ в десятки фемтосекунд при длительности “шумового” импульса 15 нс без использования дорогостоящей фемтосекундной лазерной техники [5]. В [17, 18] в качестве такого “шумового” источника использовался лазер на красителе, излучающий в режиме суперлюминесценции.

Наиболее адекватной физической моделью формирования НФЭ является модель аккумулированного фотонного эха (АФЭ), предложенная в [16] (также см. [20]). Согласно этой модели, каждый широкополосный импульс можно условно

представить в виде последовательности независимых ультракоротких подимпульсов, длительность которых равна времени когерентности излучения. Поскольку число этих независимых подимпульсов велико, а индивидуальные задержки между ними совпадают, то такой порядок возбуждения аналогичен порядку возбуждения АФЭ. Излучение каждого из этих подимпульсов по прошествии времени, большего времени когерентности, “забывает” о фазе предыдущего подимпульса. Таким образом, излучение в каждом из интервалов можно рассматривать как независимое, т.е. взаимно некогерентное. Учитывая независимость подимпульсов, мы понимаем, что порядок возбуждения эхо-сигнала соответствует порядку возбуждения стимулированного фотонного эха (СФЭ). Общий эхо-отклик высвечивается в направлении $2\vec{k}_2 - \vec{k}_1$, но порядок следования эхо-сигналов от различных участков широкополосного возбуждающего импульса в суммарном отклике становится обратным. Все остальные пары подимпульсов в этот момент также приводят к генерации эхо-откликов в виде случайных сигналов и вносят вклад в суммарный эхо-сигнал в виде некогерентного фона.

Фактически методика возбуждения НФЭ в тонком слое ПКТ ничем не отличается методики возбуждения некогерентного экситон-эха (НЭЭ), особенно для экситон-эха на локализованных экситонах Ванье–Мотта. При определении времени оптической дефазировки T_2 используется выражение, описывающее временной спад интенсивности эхо-сигнала $I(t)$:

$$I(t) = I_0 + C \exp(-4t/T_2), \quad (1)$$

где τ – временная задержка между возбуждающими импульсами (она варьировалась в интервале от 0 до 4 нс с минимальным шагом 5.6 фс), I_0 , C и T_2 – параметры фитирования. В работе [1] приведена кривая спада интенсивности НФЭ при температуре 10 К в тонком слое квантовых точек CdSe/CdS/ZnS. Узкий пик на ней приписывается фононному крылу, а длинный спад – бесфононной линии. Полученное в работе [1] значение T_2 оказалось равным 750 фс, а однородная ширина спектрального перехода составила 424.63 ГГц. Таким образом, в исследуемом тонком слое квантовых точек CdSe/CdS/ZnS было обнаружено неожиданно большое укорочение времени фазовой релаксации, которое приписывалось ряду причин: неоднородности структуры ПКТ, особенностям внутренней динамики излучения ядра CdSe, множеству релаксационных каналов, связанных с наличием дефектов, а также поверхностным состояниям на оболочках CdS и ZnS. К дополнительному уширению может приводить дисперсия по размеру ПКТ и сильная неоднородность локального окружения. Отметим возможное дополн-

нительное влияние температурных [21, 22] и концентрационных эффектов [23] на спектральные и динамические свойства ансамблей ПКТ. Кроме того сильное влияние на эти свойства может оказывать матрица, в которую помещены ПКТ [24, 25]. Однако в [1] не была указана причина, связанная с возбуждением экситонов Ванье–Мотта и формированием НЭЭ. Можно ли проверить роль и влияние этих факторов на укорочение времени фазовой релаксации? Известно [26], что экситон-эхо формируется только в случае небозонных коммутационных соотношений операторов рождения и уничтожения экситонов, когда велик ангармонизм осцилляторов экситонного поля за счет их кинематического взаимодействия. Но при малых “площадях” возбуждающих импульсов (когда $\sin \theta_i \approx \theta_i$) экситон-эхо будет отсутствовать, в то время как сигнал НФЭ при таких “площадях” импульсов будет формироваться. Еще одно различие между НФЭ и НЭЭ будет проявляться из-за различных концентрационных зависимостей их интенсивности: для НФЭ она пропорциональна N_{qd}^2 , где N_{qd} – число квантовых точек (quantum dots), а для НЭЭ она пропорциональна $N_{qd}N_e^2$, где N_e – число экситонов.

Авторы эксперимента [27] отмечают, что у свободных экситонов при гелиевых температурах время фазовой релаксации было бы около 5 фс, а у локализованных экситонов – около 1 пс. Напомним, что в работе [1] это время составляет величину ~1 пс. В [27] указано на возможные дефазирующие процессы для ансамбля локализованных экситонов: экситонная рекомбинация и перескоки (с испусканием фононов) в состояния с большей глубиной локализации. Мы полагаем, что в эксперименте [1] речь идет о локализованных экситонах с локализацией на оболочках CdS и ZnS.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, нами теоретически рассмотрена возможность возбуждения некогерентного экситонного эха в тонком слое ПКТ CdSe/CdS/ZnS и сделано предположение о локализации экситонов Ванье–Мотта на оболочках CdS и ZnS.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № АААА-A18-118030690040-8).

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. Karimullin K.R., Knyazev M.V., Arzhanov A.I. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2017. V. 859. Art. No. 012010.
3. Самарцев В.В., Митрофанова Т.Г., Сайко А.П. // В кн.: XII Международные чтения по квантовой оптике (IWQO-2019). Сборник тезисов. Москва: Тровант, 2019. С. 345.
4. Самарцев В.В., Митрофанова Т.Г. // В кн.: Когерентная оптика и оптическая спектроскопия: XXIII Международная молодежная научная школа: сборник статей. Казань: ФЭН АНТ, 2019. С. 117.
5. Самарцев В.В., Никифоров В.Г. Фемтосекундная лазерная спектроскопия. Москва: Тровант, 2017. 401 с.
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. Каримуллин К.Р., Князев М.В., Вайнер Ю.Г., Наумов А.В. // Опт. и спектроск. 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.
8. Knyazev M.V., Karimullin K.R., Naumov A.V. // Phys. Stat. Sol. (RRL). 2017. V. 11. No. 3. Art. No. 1600414.
9. Осадько И.С. Флюктуирующая флуоресценция наночастиц. Москва: Физматлит, 2011. 315 с.
10. Li X., Wu Y., Steel D., Gammon D. // Science. 2003. V. 301. P. 809.
11. Ikezawa M., Suto F., Masumoto Y., Nair S., Ruda H., Uchiyama C., Aihara M. // J. Lumin. 2007. V. 122–123. P. 730.
12. Новотный Л., Хехт Б. Основыnanoоптики. Москва: Физматлит, 2009. 482 с.
13. 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.
14. Власов Р.А., Гадомский О.Н., Гадомская И.В., Самарцев В.В. // ЖЭТФ. 1986. Т. 90. № 6. С. 1938; Vlasov R.A., Gadomskii O.N., Gadomskaia I.V., Smartsev V.V. // JETP. 1986. V. 63. No. 6. P. 1134.
15. Beach R., Hartmann S.R. // Phys. Rev. Lett. 1984. V. 57. No. 7. P. 663.
16. Asaka S., Nakatsuka H., Fujiwara M., Matsuoka M. // Phys. Rev. A. 1984. V. 29. P. 2286.
17. Вайнер Ю.Г., Груздев Н.В. // Опт. и спектроск. 1994. Т. 76. № 2. С. 252.
18. Каримуллин К.Р., Вайнер Ю.Г., Еремчев И.Ю. и др. // Учен. зап. КГУ. Физ.-мат. науки. 2008. Т. 150. Кн. 2. С. 148.
19. Samartsev V.V., Shegeda A.M., Shkalikov A.V. et al. // Laser Phys. Lett. 2007. V. 4. No. 7. P. 534.
20. Зуйков В.А., Каримуллин К.Р., Митрофанова Т.Г. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2008. Т. 72. № 1. С. 67; Zukov V.A., Karimullin K.R., Mitrofanova T.G. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2008. V. 72. No. 1. P. 60.
21. Magarian K.A., Fedyanin V.V., Karimullin K.R. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2013. V. 478. Art. No. 012007.
22. Karimullin K.R., Mikhailov M.A., Georgieva M.G. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2018. V. 951. Art. No. 012011.
23. Еськова А.Е., Аржанов А.И., Магарян К.А. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 1. С. 48; Esko-

- va A.E., Arzhanov A.I., Magaryan K.A. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 1. P. 40.*
24. *Karimullin K.R., Arzhanov A.I., Es'kova A.E. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2020. V. 1461. Art. No. 012114.*
25. *Каримуллин К.Р., Аржанов А.И., Суровцев Н.В., Наумов А.В. // Опт. и спектроск. 2022. Т. 130. № 1. С. 146.*
26. *Samartsev V.V. // Phys. Lett. 1972. V. 38A. No. 5. P. 363.*
27. *Ноль Г., Зингер У., Шевель С.Г., Гебель Э.О. // Письма ЖЭТФ. 1990. Т. 51. № 6. С. 361; Noll G., Sienger W., Shevel S.G., Gobel E.O. // JETP Lett. 1990. V. 51. No. 7. P. 409.*

Incoherent exciton echo in a layer of CdSe/CdS/ZnS semiconductor quantum dots

V. V. Samartsev^a, T. G. Mitrofanova^{a, *}, A. P. Saiko^b, O. Kh. Khasanov^b

^a Zavoisky Physical-Technical Institute, Kazan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, Kazan, 420029 Russia

^b Scientific-Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, 220072 Belarus

*e-mail: tagemi@mail.ru

The possibility and conditions of the incoherent exciton echo generation in a layer of CdSe/CdS/ZnS semiconductor quantum dots are theoretically investigated.