

ОСОБЕННОСТИ НЕЛИНЕЙНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdSe/ZnS ПРИ СТАЦИОНАРНОМ ОДНОФОТОННОМ ВОЗБУЖДЕНИИ ЭКСИТОНОВ

А. М. Смирнов^{a}, А. Д. Голинская^a, К. В. Ежова^b,
М. В. Козлова^a, В. Н. Манцевич^a, В. С. Днепровский^a*

^a *Физический факультет, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
119991, Москва, Россия*

^b *Факультет лазерной и световой инженерии, Университет ИТМО
197101, Санкт-Петербург, Россия*

Поступила в редакцию 26 июня 2017 г.

Методом накачки и зондирования выявлены особенности нелинейного поглощения коллоидного раствора квантовых точек CdSe/ZnS различных размеров при резонансном стационарном возбуждении основного электронно-дырочного (экситонного) перехода. Обнаруженные особенности нелинейного изменения поглощения объяснены сосуществованием и конкуренцией эффектов заполнения состояний и зарядово-индуцированного штарковского и температурного длинноволнового сдвига спектров поглощения.

DOI: 10.7868/S0044451017110190

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время активно исследуются оптические и нелинейно-оптические свойства квантовых точек (КТ) CdSe/ZnS, которые могут быть использованы в опто- и нанoeлектронных устройствах. Современные технологии позволяют создавать КТ разного размера и, следовательно, с определенным энергетическим спектром, благодаря чему КТ находят применение в фотодатчиках [1, 2], светодиодах [3–6], лазерах [7], оптических переключателях [8], солнечных батареях [9] и в качестве медицинских биомаркеров [10–12].

Основным нелинейным эффектом в полупроводниковых КТ CdSe/ZnS при резонансном возбуждении основного экситонного (электронно-дырочного) перехода является просветление (насыщение) поглощения. Уменьшение экситонного поглощения объяснено разными авторами [13, 14] двумя независимыми явлениями: эффектом заполнения состояний [15–20] и зарядово-индуцированным штарковским сдвигом экситонного перехода, возникающе-

го из-за захвата носителей зарядов на поверхность КТ [13, 17, 21–29]. Обнаруженные сдвиги спектров фотолюминесценции («спектральная диффузия») и прерывистость излучения («мерцание» или «включение»–«выключение» фотолюминесценции) одиночных коллоидных КТ CdSe [30–32] при непрерывном фотовозбуждении при низких (10 К) и комнатных температурах подтверждают существование процессов захвата носителей на поверхностные энергетические уровни КТ.

Сосуществование и конкуренция эффекта Штарка и явления заполнения состояний (насыщения) и их совместное влияние на нелинейные оптические свойства КТ разных размеров до сих пор не выяснены. Цель работы — определить вклад в нелинейное изменение пропускания коллоидных растворов КТ CdSe/ZnS явления заполнения состояний и эффекта Штарка при стационарном возбуждении экситонных переходов.

2. СХЕМА ЭКСПЕРИМЕНТА

Изменение нелинейного поглощения исследовано в коллоидных растворах КТ CdSe/ZnS при стационарном возбуждении основного экситон-

* E-mail: hieroglifics@mail.ru

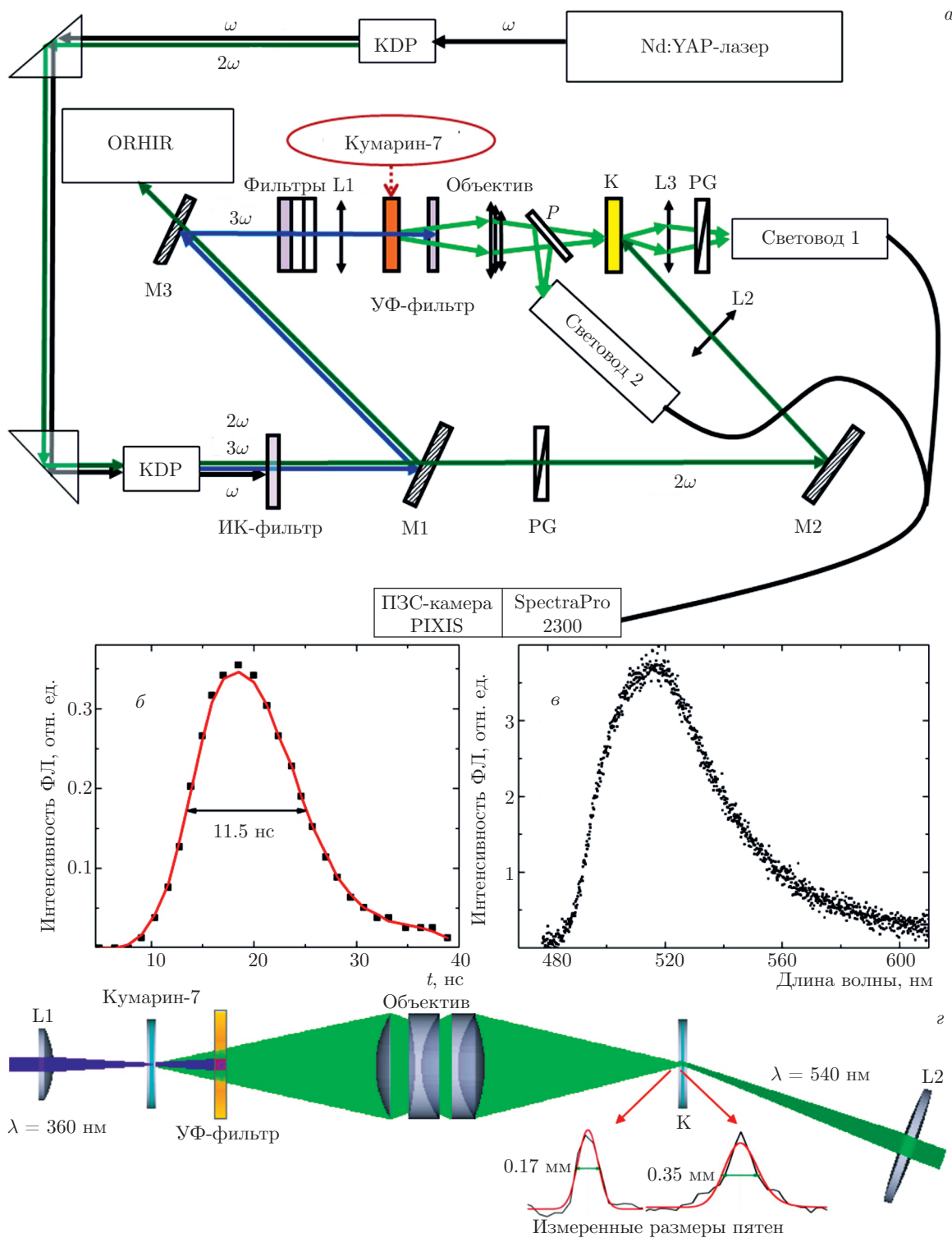


Рис. 1. а) Схема экспериментальной установки. KDP — кристаллы для получения импульсов второй и третьей гармоник лазера; M1, M2, M3 — брэгговские зеркала; PG — взаимно скрещенные призмы Глана для подавления интенсивного рассеянного излучения второй гармоники лазера, P — плоскопараллельная стеклянная пластинка; L1, L2, L3 — фокусирующие линзы; K — кювета с коллоидным раствором КТ CdSe/ZnS, OPHIR — измеритель энергии. Измеренная длительность (б) и спектр (в) фотолюминесценции (ФЛ) раствора кумарина-7, возбуждаемого импульсом третьей гармоники Nd³⁺:YAlO₃-лазера. з) Схема возбуждения и зондирования коллоидных КТ (на вставке представлено распределение интенсивности по поперечному сечению зондирующего луча и луча накачки в области их пересечения)

ного перехода $1S_{3/2}(h) \rightarrow 1S(e)$ второй гармоникой $\text{Nd}^{3+}:\text{YAlO}_3$ -лазера (длительность импульса приблизительно 10 нс). Резонансное возбуждение и отстройка частоты основного экситонного перехода от частоты излучения второй гармоники лазера обеспечивались использованием образцов КТ трех различных размеров (резонансно возбуждаемых КТ539 и отстроенных от резонанса КТ515 и КТ509, где числа указывают длины волн максимумов поглощения каждого образца). Концентрация КТ в гексане для всех образцов составляла около 10^{17} см^{-3} . Все измерения проводились при комнатной температуре.

Разработан и применен метод накачки и зондирования коллоидных растворов КТ. Возбуждение образцов осуществлялось второй гармоникой $\text{Nd}^{3+}:\text{YAlO}_3$ -лазера ($2\hbar\omega$, $\lambda = 540 \text{ нм}$), а зондирование — широкополосным излучением фотolumинесценции специально выбранного красителя кумарина-7, возбуждаемого третьей гармоникой лазера ($3\hbar\omega$, $\lambda = 360 \text{ нм}$, длительность импульсов приблизительно 9 нс) (рис. 1а). Измеренное время релаксации кумарина-7 меньше длительности импульса второй гармоники лазера (рис. 1б). Спектр фотolumинесценции кумарина-7 совпадает с полосой поглощения основного экситонного перехода исследуемых образцов (от 480 до 600 нм, рис. 1в). Интенсивность третьей гармоники лазерного излучения ограничивалась для предотвращения вынужденного излучения кумарина-7. Спектры измерялись с помощью спектрометра SpectraPro 2300i, совмещенного с ПЗС-камерой PIXIS256. При измерении нелинейных спектров пропускания коллоидных КТ учитывались спектры фотolumинесценции образцов, возбужденных импульсами второй гармоники лазерного излучения.

Для формирования зондирующего широкополосного излучения раствора кумарина-7 с диаметром пятна, меньшим диаметра луча накачки, была применена оптическая система с коррекцией аберраций (объектив «Индустар-50», рис. 1г) с предварительным расчетом параметров экспериментальной установки с помощью компьютерной программы Zemax.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Измеренные линейные и нелинейные спектры пропускания коллоидных растворов КТ CdSe/ZnS представлены на рис. 2. Обнаружено уменьше-

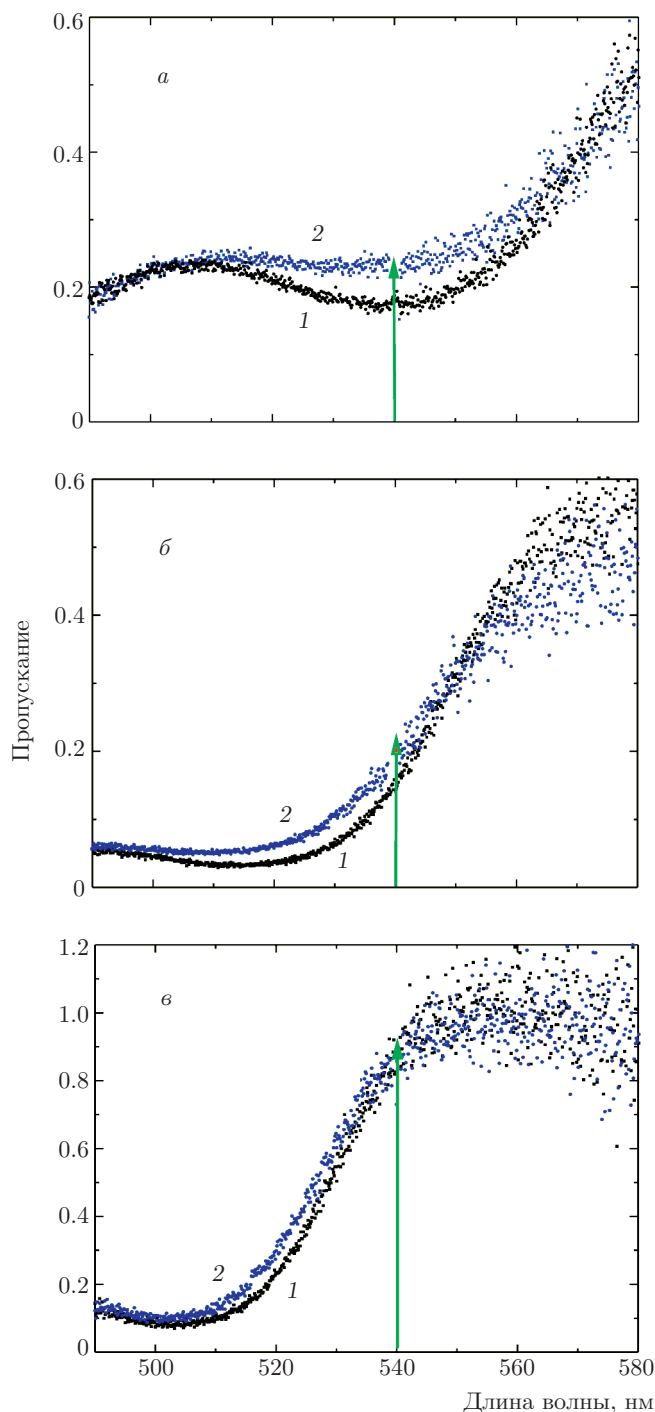


Рис. 2. (В цвете онлайн) Измеренные линейные (1) и нелинейные (2) спектры пропускания коллоидных растворов КТ CdSe/ZnS : КТ539 (а), КТ515 (б), КТ509 (е)

ние поглощения для всех трех коллоидных растворов КТ.

Спектры дифференциального пропускания коллоидных растворов КТ CdSe/ZnS представлены на

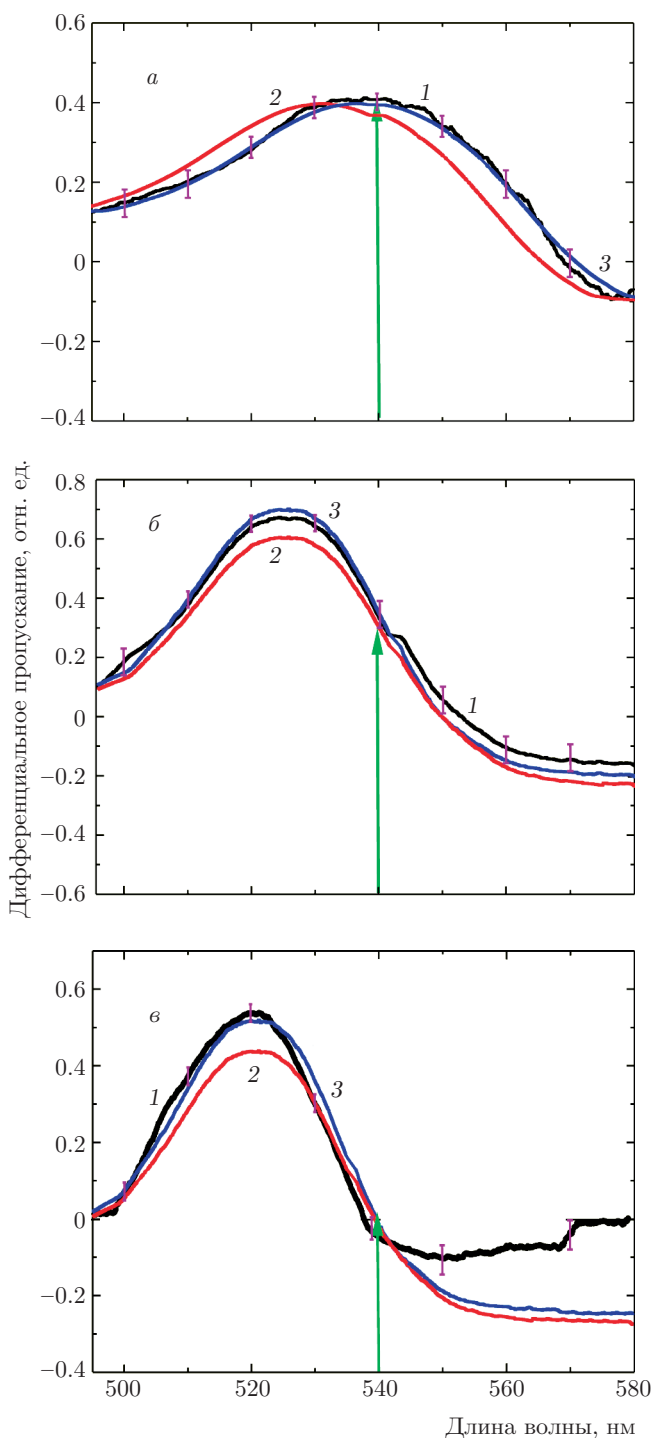


Рис. 3. (В цвете онлайн) Измеренные спектры дифференциального пропускания (1 — черная линия) и рассчитанные спектры дифференциального пропускания коллоидных растворов КТ CdSe/ZnS при учете только эффекта заполнения состояний (2 — красная линия) и при учете как эффекта заполнения состояний, так и эффекта Штарка (3 — синяя линия): КТ539 (а), КТ515 (б), КТ509 (в)

рис. 3. Дифференциальное пропускание на длине волны λ имеет вид

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

где $T_I(\lambda)$ — пропускание раствора коллоидных КТ при возбуждении лазерными импульсами, $T_0(\lambda)$ — линейное пропускание.

Для определения вклада эффекта заполнения состояний и эффекта Штарка в изменение пропускания коллоидных КТ CdSe/ZnS было проведено моделирование пропускания с учетом обоих эффектов:

$$T(I) = \exp \frac{-\alpha_0 z}{1 + I/I_s + \delta^2}, \quad (2)$$

где

$$\delta = \frac{\omega - \omega_{21} + \Delta\varepsilon/\hbar}{\gamma_{21}}, \quad (3)$$

α_0 [см⁻¹] — коэффициент линейного поглощения, z — толщина образца (кювета 1 мм с коллоидными КТ CdSe/ZnS), I_s и I — интенсивности насыщения и возбуждающего излучения ($I_s \approx 30$ МВт/см² и $I \approx 50$ МВт/см²), δ — расстройка частоты возбуждающего излучения ω от частоты основного экситонного перехода КТ ω_{12} , γ_{12} — спектральная ширина линии поглощения, $\Delta\varepsilon$ — зарядово-индуцированный штарковский сдвиг уровней энергии коллоидных КТ [33].

Штарковский сдвиг уровня энергии одиночной КТ может быть вычислен во втором порядке теории возмущений [34]:

$$\Delta\varepsilon = \sum_{n \geq 2} \frac{|\langle \psi_1 | eFz | \psi_n \rangle|^2}{E_1 - E_n} = (eF)^2 \sum_{n \geq 2} \frac{Z_{1n}^2}{E_1 - E_n}, \quad (4)$$

где F — амплитуда электрического поля, E_1 и E_n — энергии основного и n -го возбужденного состояний КТ, $Z_{1n} = |\langle \psi_1 | z | \psi_n \rangle|$ — дипольный момент в направлении, параллельном электрическому полю. Выражение (4) определяет зависимость штарковского сдвига от размера КТ. Дипольный момент пропорционален эффективному размеру КТ (L), а энергия в знаменателе определяется как $(\pi^2 \hbar^2 / 2m)L^{-2}$. Штарковский сдвиг увеличивается как четвертая степень эффективного размера КТ вдоль направления электрического поля, образованного электроном и дыркой при захвате обоих на поверхность. Оценки, выполненные в работе [35], показывают, что в (4) доминирующим является член с $n = 2$, поэтому его можно записать в более простом виде:

$$\Delta\varepsilon \approx -\frac{(eFz_{21})^2}{E_2 - E_1}. \quad (5)$$

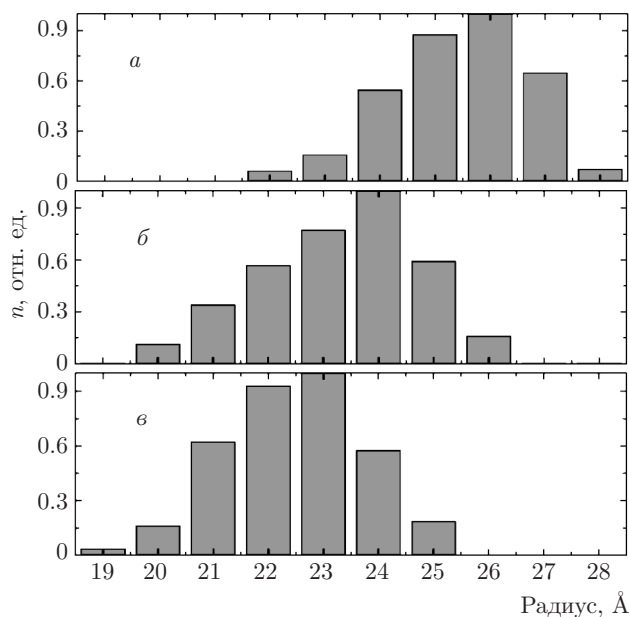


Рис. 4. Измеренные распределения КТ по размерам для коллоидных растворов CdSe/ZnS: КТ509 (а), КТ515 (б) и КТ539 (в)

В случае высоких потенциальных барьеров (исключен эффект туннелирования) выполнены соотношения

$$z_{12} = \left(\frac{4}{3\pi}\right)^2 a, \quad E_2 - E_1 = 3E_1, \quad E_1 = \frac{\hbar}{2m^*} \left(\frac{\pi}{a}\right)^2,$$

штарковский сдвиг описывается выражением [35]

$$\Delta\varepsilon \approx -\frac{1}{3} \left(\frac{4}{3\pi}\right)^4 \frac{(\epsilon F a)^2}{E_1}, \quad (6)$$

где a — радиус квантовой точки, а m^* — эффективная масса экситона. Для каждого из образцов коллоидных КТ было измерено их распределение по размерам (рис. 4). Результаты измерений для каждого образца можно представить в виде семи подансамблей КТ различного размера. Из-за значительного однородного уширения спектральных линий, сравнимого с неоднородным (рис. 5), наряду с резонансно возбуждаемыми подансамблями КТ в коллоидных растворах нелинейное изменение пропускания зависит и от близких по размерам подансамблей КТ. Поскольку величина штарковского сдвига зависит от размера КТ, при расчете спектров дифференциального пропускания с учетом штарковского сдвига для каждого подансамбля выбранного образца коллоидных КТ были проведены отдельные вычисления.

На рис. 3 представлены рассчитанные по формуле (1) с использованием выражений (2), (3) и (5)

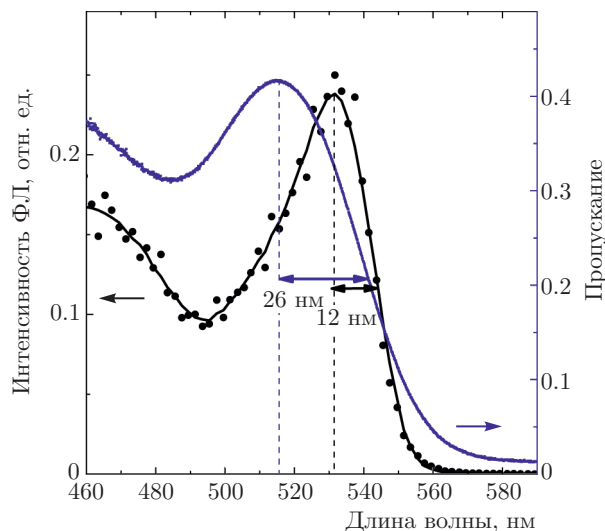


Рис. 5. Спектр пропускания и спектр возбуждения фотолюминесценции коллоидного раствора КТ515. Измеренное однородное уширение приблизительно равно 24 нм, неоднородное уширение — 52 нм

спектры дифференциального пропускания с учетом только эффекта заполнения состояний ($\Delta\varepsilon = 0$, 2 — красные кривые) и при учете как эффекта заполнения состояний, так и штарковского сдвига (3 — синие кривые).

Сравнение теоретических расчетов и экспериментальных результатов позволило выявить вклад в нелинейное поглощение коллоидных растворов КТ CdSe/ZnS как эффекта заполнения состояний, так и зарядово-индуцированного эффекта Штарка. Результаты, полученные для всех трех образцов, указывают на сосуществование обоих эффектов, при этом для резонансно возбуждаемого образца QD539 значение сдвига спектра поглощения составило около 10 мэВ, штарковский сдвиг КТ509 и КТ515 составил около 7 мэВ. Для образцов КТ509 и КТ515 не все подансамбли КТ участвуют в нелинейном изменении пропускания, ввиду того что возбуждение происходит на длинноволновом крае полосы поглощения, и это объясняет расхождение экспериментальных данных и результата расчетов в длинноволновой области для образца КТ509 (рис. 3в).

Причиной длинноволнового сдвига спектра поглощения может быть и нагрев раствора КТ под действием мощного лазерного излучения. Для оценки теплового длинноволнового сдвига спектра экситонного поглощения была измерена температурная зависимость смещения около 0.5 Å/К. Рассчитанный температурный сдвиг экситонного спектра даже при условии преобразования всей энергии воз-

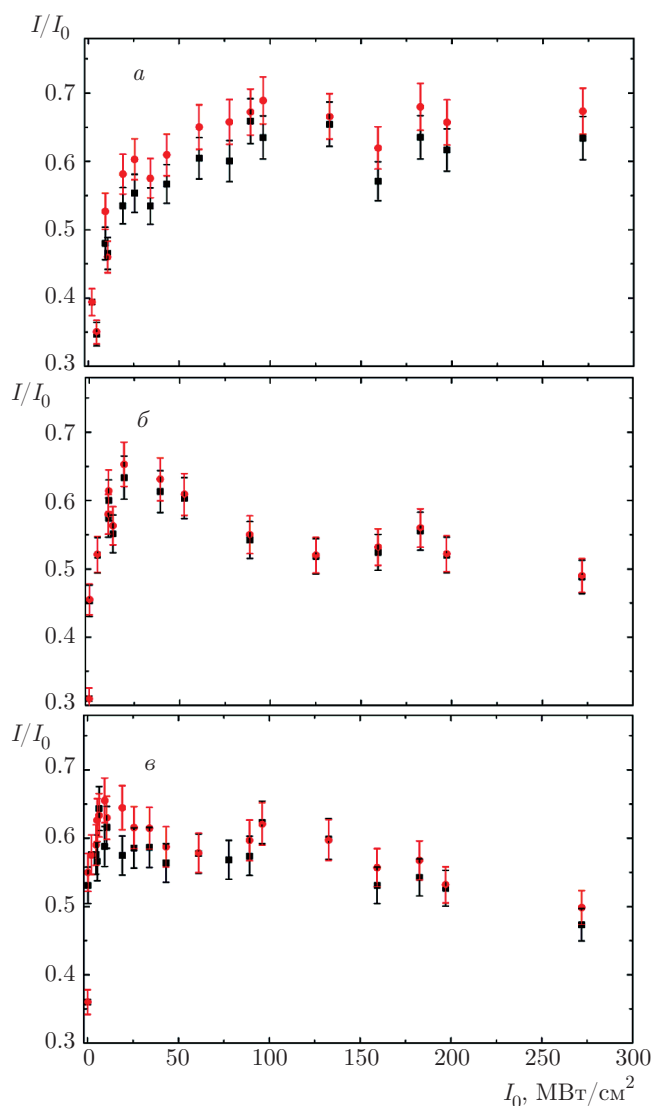


Рис. 6. (В цвете онлайн) Зависимости пропускания от интенсивности возбуждающего лазерного излучения для трех коллоидных растворов КТ CdSe/ZnS: КТ539 (*а*), КТ515 (*б*), КТ539 (*в*). Экспериментальные точки получены при изменении интенсивности лазерного возбуждения от минимального значения до максимального (черные квадраты) и от максимального значения до минимального (красные круги)

буждающего лазерного излучения в нагрет коллоидного раствора КТ составил менее 4 мЭВ.

На рис. 6 представлены зависимости коэффициента пропускания стационарно возбужденных КТ CdSe/ZnS от интенсивности возбуждающего лазерного излучения I_0 .

Увеличение пропускания с ростом интенсивности возбуждения до интенсивности насыщения (I_s) для всех трех образцов может быть объяснено до-

минирующим эффектом заполнения состояний. При увеличении интенсивности накачки больше I_s длинноволновый (штарковский или тепловой) сдвиг экситонного спектра не приводит к существенному изменению поглощения резонансно возбуждаемого образца КТ539 (рис. 6*а*), в то время как для образцов КТ509 и КТ515 может приводить к увеличению поглощения, при этом пропускание, достигнув максимума, уменьшается (рис. 6*б,в*). Пропускание резонансно возбуждаемого образца принимает постоянное значение при возбуждающих интенсивностях больше I_s , что позволяет исключить влияние рассеяния Тиндалля [36] и/или процессов оже-рекомбинации [37, 38], которые могут приводить к уменьшению пропускания. Зависимости пропускания, измеренные при изменении интенсивности лазерного возбуждения от минимального значения до максимального (черные квадраты) и от максимального значения до минимального (красные круги), совпадают в пределах погрешности эксперимента, что позволяет исключить возможное влияние эффектов фото затемнения [39].

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обнаружено нелинейное изменение пропускания коллоидных растворов КТ CdSe/ZnS разного размера при резонансном стационарном возбуждении основного электронно-дырочного (экситонного) перехода импульсами второй гармоники лазера, работающего в режиме модуляции добротности, и зондирования широкополосным излучением раствора красителя кумарина-7, возбуждаемого третьей гармоникой лазера.

Выявлено совместное и конкурирующее действие эффекта насыщения поглощения и явлений, ответственных за красный сдвиг спектров экситонного поглощения, — зарядово-индуцированного эффекта Штарка и нагрева, при сравнении измеренных спектров нелинейного пропускания и дифференциального пропускания коллоидных растворов КТ CdSe/ZnS с расчетными спектрами.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта президента Российской Федерации для молодых ученых МД-4550.2016.2.

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Shi, V. De Paoli, N. Rosenzweig et al., J. Amer. Chem. Soc. **128**, 10378 (2006).

2. C. Y. Zhang, H. C. Yeh, M. T. Kuroki et al., *Nat. Mater.* **4**, 826 (2005).
3. Q. Sun, Y. A. Wang, L. S. Li et al., *Nat. Photon.* **1**, 717 (2007).
4. H. S. Jang, H. Yang, S. W. Kim et al., *Adv. Mater.* **20**, 2696 (2008).
5. J. M. Caruge, J. E. Halpert, V. Wood et al., *Nat. Photon.* **2**, 247 (2008).
6. Z. Luo, H. Chen, Y. Liu et al., *Appl. Opt.* **54**, 2845 (2015).
7. V. I. Klimov, A. A. Mikhailovsky, S. Xu et al., *Science* **290**, 314 (2000).
8. J. I. Saari, M. M. Krause, B. R. Walsh et al., *Science* **13**, 722 (2013).
9. I. Gur, N. A. Fromer, M. L. Geier et al., *Science* **310**, 462 (2005).
10. V. Bagalkot, L. Zhang, E. Levy-Nissenbaum et al., *Nano Lett.* **7**, 3065 (2007).
11. M. Bruchez, M. Moronne, P. Gin et al., *Science* **281**, 2013 (1998).
12. W. C. Chan and S. Nie, *Science* **281**, 2016 (1998).
13. V. Dneprovskii, D. Kabanin, V. Lyaskovskii et al., *Phys. Stat. Sol. C* **5**, 2503 (2008).
14. V. S. Dneprovskii, M. V. Kozlova, and A. M. Smirnov, *Quant. Electr.* **43**, 927 (2013).
15. V. I. Klimov, S. A. Ivanov, J. Nanda et al., *Nature* **447**, 441 (2007).
16. O. Labeau, P. Tamarat, and B. Lounis, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 257404 (2003).
17. В. С. Днепроvский, Е. А. Жуков, О. А. Шальгина и др., *ЖЭТФ* **125**, 173 (2004) [V. S. Dneprovskii, E. A. Zhukov, O. A. Shalygina et al., *JETP* **98**, 156 (2004)].
18. S. Hunsche, T. Dekorsy, V. Klimov et al., *Appl. Phys. B* **62**, 3 (1996).
19. A. M. Smirnov, I. V. Tikhonov, V. N. Mantsevich et al., *Письма в ЖЭТФ* **102**, 240 (2015).
20. S. Mathew, A. D. Saran, B. S. Bhardwaj et al., *J. Appl. Phys.* **111**, 074312 (2012).
21. H. M. Gibbs, G. Khitrova, and N. Peyghambarian, *Nonlinear Photonics*, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, **7**, (1990).
22. Ю. В. Вандышев, В. С. Днепроvский, А. И. Екимов и др., *Письма в ЖЭТФ* **46**, 393 (1987) [Yu. V. Vandyshev, V. S. Dneprovskii, A. I. Ekimov et al., *JETP Lett.* **46**, 495 (1987)].
23. D. Norris, A. Sacra, C. Murray et al., *Phys. Rev. Lett.* **72**, 2612 (1994).
24. M. Bawendi, P. Carrol, W. Wilson et al., *J. Chem. Phys.* **96**, 946 (1990).
25. V. Dneprovskii, M. Kozlova, A. Smirnov et al., *Physica E* **44**, 1920 (2012).
26. D. Feng, D. R. Yakovlev, V. V. Pavlov et al., *Nano Lett.* **17**, 2844 (2017).
27. H. Zang, M. Cristea, X. Shen et al., *Nanoscale* **7**, 14897 (2015).
28. D. L. Woodall, A. K. Tobias, and M. Jones, *Chem. Phys.* **471**, 2 (2016).
29. Ю. В. Вандышев, В. С. Днепроvский, В. И. Климов, *ЖЭТФ* **101**, 270 (1992) [Y. V. Vandyshev, V. S. Dneprovskii, and V. I. Klimov, *Sov. Phys. JETP* **74**, 144 (1992)].
30. M. Kuno, D. P. Fromm, H. F. Hamann et al., *J. Chem. Phys.* **112**, 3117 (2000).
31. M. Nirmal, B. O. Dabbousi, M. G. Bawendi et al., *Nature* **383**, 802 (1996).
32. S. A. Empedocles and M. G. Bawendi, *Science Z* **278**, 2114 (1997).
33. O. Svelto and D. C. Hanna, *Principles of Lasers*, Springer, New York (2010).
34. N. Ha, T. Mano, Y.-L. Chou et al., *Phys. Rev. B* **92**, 075306 (2016).
35. E. L. Ivchenko, *Optical Spectroscopy of Semiconductor Nanostructures*, Alpha Sci., Harrow, UK (2005).
36. К. С. Шифрин, *Рассеяние света в мутной среде*, Гостехиздат, Москва-Ленинград (1951).
37. U. Bockelmann and T. Egeler, *Phys. Rev. B* **46**, 15574 (1992).
38. V. I. Klimov, P. Haring-Bolivar, H. Kurz et al., *Superlattices Microstruct.* **20**, 395 (1996).
39. P. Horan and W. Blau, *J. Opt. Soc. Amer. B* **7**, 304 (1990).