О возбуждении усиленного спонтанного излучения в пленке квантовых точек CdSe/CdS/CdZnS

В. И. Павленко*, И. В. Белоусов

Институт прикладной физики, Молдавский государственный университет, г. Кишинев, MD-2028, Молдова
*e-mail: vladpavel2000@gmail.com

Поступила в редакцию 15.11.2025
После доработки 23.12.2025
Принята к публикации 26.12.2025

Исследованы динамические спектральные характеристики плотноупакованных квантовых точек, возбуждаемых лазерным импульсом длительностью ~30 пс, в пленке, полученной методом капельного литья из раствора в толуоле. Из спектрограммы развернутой во времени фотолюминесценции тонкой пленки, сформированной из квантовых точек, получена информация о динамике фотолюминесценции одиночных экситонов и усиленного спонтанного излучения. Зарегистрировано усиленное спонтанное излучение при возбуждении «длинным» импульсом.

Ключевые слова: квантовая точка, фотолюминесценция, экситон, биэкситон, усиленная спонтанная люминесценция

УДК 538.911+538.958+539.189
https://doi.org/10.52577/eom.2025.61.6.57

ВВЕДЕНИЕ

В результате сильного пространственного ограничения волновых функций носителей заряда в полупроводниковых квантовых точках (КТ) кулоновское взаимодействие между носителями значительно усиливается по сравнению с объемными полупроводниками. Энергия связи пары электрон–дырка (экситона) является показателем силы их взаимодействия и зависит от размеров кристалла. Экситон – не единственный возможный тип связанного состояния в КТ. При создании в нанокристалле более одной электронно-дырочной пары экситон-экситонное взаимодействие приводит к многоэкситонным состояниям. В последние два десятилетия физика многоэкситонных состояний в полупроводниковых квантовых точках привлекает все большее внимание теоретиков и экспериментаторов как по фундаментальным, так и по чисто прикладным причинам (см., например, [1–20]).

Трудность спектроскопического выявления сильно ограниченных в объеме многоэкситонных состояний связана с их коротким (1–100 пс) временем жизни, которое ограничивается безызлучательной Оже-рекомбинацией. Время жизни многоэкситонных состояний (≤ 350 пс) значительно короче времени жизни экситона относительно излучательной рекомбинации (~ 10 нс), поэтому многоэкситонные состояния невозможно наблюдать в спектрах стационарной фотолюминесценции (ФЛ).

Многоэкситонная динамика в КТ CdSe активно изучалась Климовым с соавторами с помощью измерений методом накачки–зондирования и ФЛ с временным разрешением [21, 22]. Они обнаружили, что благодаря усиленному взаимодействию носителей заряда в условиях квантового удержания мультиэкситоны в КТ релаксируют в основном за счет безызлучательного Оже-процесса, а эффективная ФЛ может быть реализована только на отдельных экситонах [21, 23]. В простейшем двухэкситонном случае в обычной КТ CdSe фотон может излучаться биэкситоном в течение его субнаносекундного времени жизни, характеризуемого Оже-процессом [24], что значительно меньше излучательного времени жизни оставшегося одиночного экситона. При этом кратковременное присутствие биэкситонов не проявляется в интегрированных по времени спектрах ФЛ (или при непрерывном возбуждении) и требует использования сверхбыстрых спектроскопических методов и экспериментов с высокой чувствительностью для определения их фундаментальных оптоэлектронных свойств, таких как время жизни ФЛ, спектральные положения полос и энергии связи [25–31].

Релаксация двух, трех и четырех пар электронов и дырок в КТ CdSe изучалась в работе [14] с использованием фемтосекундной спектроскопии переходного поглощения. Показано, что релаксационные каскады опосредованы Оже-процессами. Исследование сверхбыстрой ФЛ коллоидных КТ CdSe/ZnS было выполнено в

работе [26]. Была обнаружена полоса переходного излучения, смещенная в красную сторону относительно люминесценции в запрещенной зоне примерно на 10–30 мэВ. Авторы связывают это с нейтральным биэкситоном с очень коротким временем жизни (100 пс для КТ с радиусом ядра 3,5 нм), что согласуется с исследованием переходного поглощения двух электронно-дырочных пар в работе [14]. Полосы, связанные с радиационным распадом одиночного экситона, биэкситона и триэкситона в переходных спектрах ФЛ, четко наблюдались в работе [27] для КТ CdSe в гексане. Детальное изучение мультиэкситонных эффектов в КТ CdSe было представлено и в работах [28, 29]. Все измерения в [26–29] были выполнены при комнатной температуре. Также обращаем внимание на работы [30–33] по этому вопросу. Как показано в [26, 27, 29], положения экситонной и биэкситонной зон не зависят от мощности накачки, что указывает на то, что каждая из них обусловлена переходным излучением соответственно одной и двух электронно-дырочных пар. Заполнение состояний в КТ может меняться очень быстро, и для изучения их динамики требуется высокое временное разрешение. Поэтому в экспериментах [26–29] использовались ультракороткие лазерные импульсы и измерительное оборудование высокого разрешения.

В работе [34] сообщалось, что ФЛ из биэкситонных состояний в КТ может наблюдаться с помощью более скромных измерительных средств и лазерных импульсов, длительность которых ~ 30 пс приближается к времени жизни биэкситонов и намного превосходит время внутризонной релаксации электронно-дырочных пар. В [34] удалось не только проследить распад биэкситонных комплексов, но и изучить процесс их формирования, что дает более полную картину физических процессов, происходящих в системе. В [34], в отличие от [26–29], чтобы добиться быстрой («в один шаг») релаксации к низшему состоянию, электронно-дырочные пары возбуждались лазером непосредственно вблизи 1P-состояний квантовых точек CdSe/CdS/CdZnS в коллоидном растворе. Изучались переходные спектры ФЛ в разные моменты времени, затем в этих спектрах выбирались основные полосы излучения и исследовалась их временная эволюция. Было показано, что в момент времени, при котором излучение экситонных состояний достигает максимального значения, излучение биэкситонов только начинает появляться. Следовательно, существует конечное время задержки между пиками излучения экситонов и биэкситонов. Найдены спектральные положения всех полос излучения и их спектральные ширины.

Короткое (~ 100 пс) время излучения небольшого количества биэкситонов связано с процессами Оже-рекомбинации, когда один из экситонов, составляющих биэкситон, безызлучательно аннигилирует, а его энергия передается электрону или дырке другого экситона. Излучение биэкситонов можно усилить, если организовать рождение вторичных фотонов на той же длине волны, с той же фазой, поляризацией и направлением распространения, и наблюдать усиленное спонтанное излучение (УСИ) [35–38]. В условиях УСИ, развитие стимулированного излучения происходит быстрее, чем Оже-рекомбинация. Этого можно достичь, если наблюдать ФЛ не в коллоидном растворе КТ, а в более плотной упаковке, например, в виде твердой тонкой пленки. В этом случае излучаемые КТ фотоны могут быть связаны в режиме волновода, если: 1) пленка расположена между средами с меньшими показателями преломления, чем нанокристаллическая пленка; 2) толщина пленки больше критической толщины, необходимой для поддержания волноводной моды.

Спонтанно испускаемые фотоны, объединенные в волноводную моду, будут вновь поглощаться, поскольку для них профиль поглощения частично перекрывается профилем излучения. Потери в волноводе уменьшают интенсивность волноводного света с увеличением расстояния распространения. В случае, если потери в волноводе достаточно малы, спонтанно испускаемые фотоны будут усилены, и в результате в спектре излучения появится спектральный профиль УСИ. Сигнал УСИ наиболее сильный на выходе волновода, но из-за некоторого рассеяния внутри пленки сигнал будет частично выводиться из волновода, что позволяет обнаруживать УСИ и с верхней поверхности волновода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нами были использованы те же высоколюминесцентные КТ типа ядро–оболочка CdSe/CdS/CdZnS, для которых в коллоидном растворе была ранее изучена [34] их развернутая во времени ФЛ. В [34] мы определили, что диаметр ядра КТ составляет 5,4 нм, а толщина оболочки 2,6 нм. Дисперсия размеров ядра (8%). Плотноупакованные пленки из КТ с толщиной 50 мкм и показателем преломления 1,8 изготавливались на стеклянных подложках методом капельного литья [35, 37–41] из раствора в толуоле. Морфологию пленок контролировали с помощью оптического микроскопа. Были отобраны оптически прозрачные участки пленки с гладкой поверхностью без внутренних

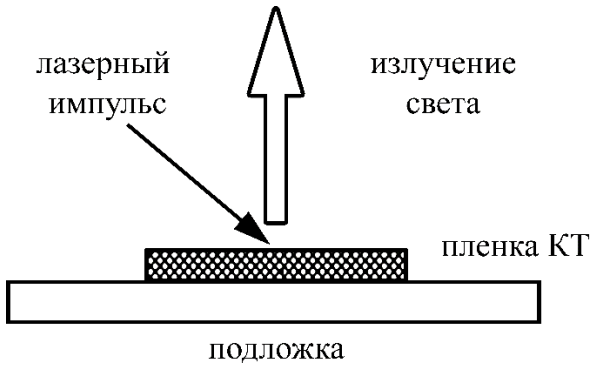


Рис. 1. Схема регистрации спектра излучения тонкой пленки КТ CdSe/CdS/CdZnS.

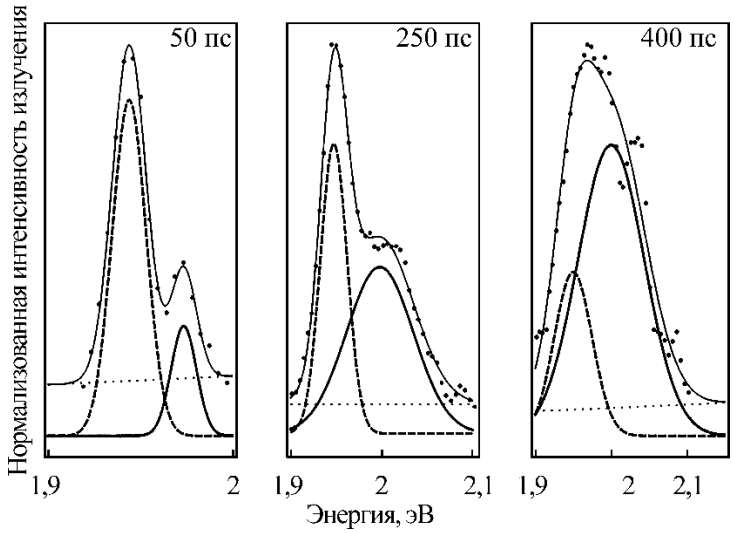


Рис. 2. Нормированные на максимальные значения нестационарные спектры ФЛ, выделенные при 50, 250 и 400 пс (точки) относительно центра возбуждающего лазерного импульса, и их подгоночные кривые (тонкие сплошные линии). Полоса УСИ изображена жирной пунктирной линией, а ФЛ одиночных экситонов – сплошной линией. Линии из точек соответствуют шумовому фону.

дефектов. Измерения проводились на лучшем из них толщиной около 50 мкм.

Одиночный импульс (~ 30 пс) второй гармоники (539 нм) $YAlO_3:Nd^{3+}$ лазера с пассивной синхронизацией мод падал на поверхность пленки под острым углом (рис. 1). Плотность энергии импульса составляла 5 мДж·см$^{-2}$. Он фокусировался на поверхности и создавал пятно возбуждения ~ 50 мкм. ФЛ собирали из области возбуждения на верхней поверхности пленки, диспергировали в полихроматоре и регистрировали электронно-оптической (стрик-) камерой. Изображение спектра развернутой во времени ФЛ пленки, полученное на экране стрик-камеры, регистрировали цифровой камерой. Спектральное разрешение для режима интегрирования по времени и режима с временным разрешением составляло около 5 и 9 мэВ соответственно. Регистрация проводилась при временном разрешении 50 пс. Все измерения осуществлялись при комнатной температуре.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Получена спектрограмма развернутой во времени ФЛ тонкой пленки из КТ, вызванной ~ 30 пс возбуждающим импульсом с плотностью энергии 5 мДж·см$^{-2}$. Для исключения возможного теплового эффекта мы выбрали спектрограмму, при интегрировании которой по времени получался спектр, идентичный спектру ФЛ при маломощном непрерывном возбуждении. Для ее анализа воспользуемся методом переходных спектров, развитым в [34]. Мы получим серию нестационарных спектров ФЛ, выделенных в разные моменты времени относительно центра возбуждающего лазерного импульса, используя окно интегрирования 50 пс. Некоторые из них представлены на рис. 2. Асимметричная подгоночная функция может быть представлена в виде суммы двух гауссовых компонент:

$$I(\varepsilon) = A_1 \exp\left[-\left(\varepsilon-\varepsilon_1\right)^2/\gamma_1^2\right] + A_2 \exp\left[-\left(\varepsilon-\varepsilon_2\right)^2/\gamma_2^2\right] + B \qquad (1)$$

с центрами, соответственно, при ε_1 и ε_2 и некоторой постоянной B, учитывающей шумовой фон. Мы связываем пик в каждом нестационарном спектре ФЛ описываемый функцией Гаусса с максимумом при ε_1 = 1,94 эВ, с УСИ (толстая пунктирная линия на рис. 2), вызванным

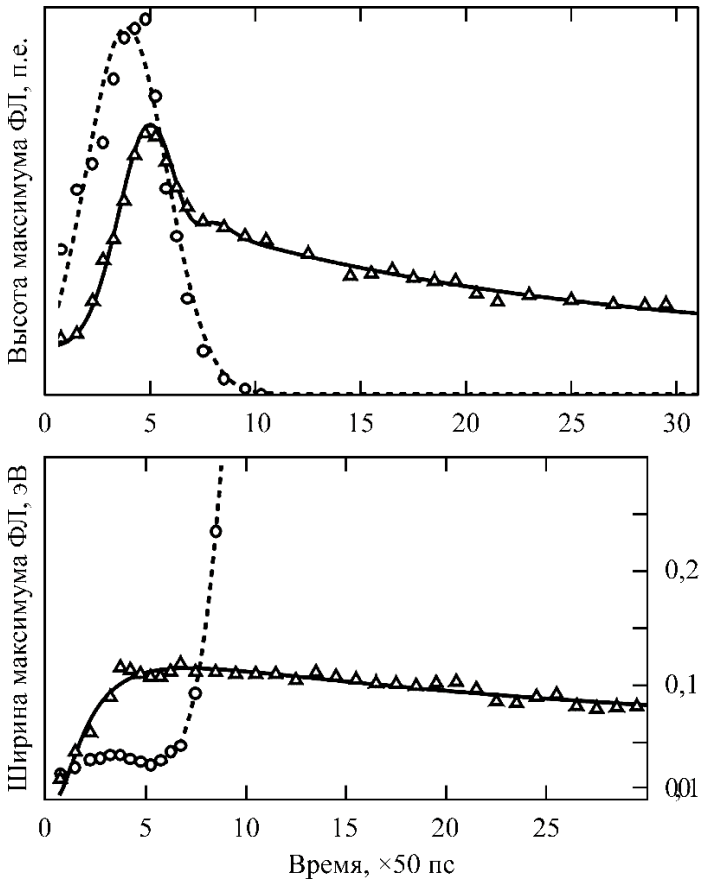


Рис. 3. Временная зависимость высот и ширин максимумов функций подгонки при $\varepsilon = \varepsilon_1$ (кружки) и при $\varepsilon = \varepsilon_2$ (треугольники). Подгоночные функции показаны соответственно пунктирной и сплошной линиями.

распадом биэкситонов. Второй пик с максимумом при ε_1 = 1,98 эВ мы объясняем излучением одиночных экситонов (толстая сплошная линия). Шумовые эффекты вызваны структурой микроканальной пластины усилителя света при регистрации спектра электронно-оптической камерой с временной разверткой. Они являются следствием усиления тепловой эмиссии электронов в отдельных микроканалах. Если определить среднее относительное отклонение измеренного значения интенсивности излучения I_r (r = 1,2,…,n) от значения полной подгоночной функции $I(\varepsilon_r)$ в точке с энергией $\varepsilon = \varepsilon_r$ как

$$(1/n)\sum_{r=1}^{n}\left[\left|I(\varepsilon_r)-I_r\right|/I(\varepsilon_r)\right]\times 100\%,$$

то получим для него значение порядка 10%.

Сравнивая спектральные зависимости на рис. 2, мы видим, что параметры подгоночной функции меняются со временем. Чтобы выяснить, как это происходит, изучим временные зависимости амплитуд функций Гаусса и их ширин. Соответствующие результаты показаны на рис. 3.

Как следует из рис. 3а, лазерный импульс возбуждает УСИ, достигающее максимального значения при 190 пс. Одновременно появляется излучение одиночных экситонов, которое доходит до максимума при 250 пс. УСИ происходит на протяжении короткого промежутка времени ~ 200 пс. Из рис. 3б видно, что после достижения максимального значения пик УСИ расплывается: его ширина быстро увеличивается, а высота уменьшается до нуля. Пик излучения одиночных фотонов медленно убывает до нуля за время ~ 2 нс и становится более узким.

Для пленок из квантовых точек хорошо известна суперлинейная зависимость интенсивности излучения от плотности накачки (см., например, [21, 36, 41]). При уменьшении плотности ниже порога 1 $mJ \cdot cm^{-2}$ на рис. 2 и 3 сохраняются только зависимости, которые соответствуют излучению одиночных экситонов.

ВЫВОДЫ

Таким образом, наблюдение УСИ возможно и при достаточно больших длительностях возбуждающего импульса, значительно превосходящих по величине время релаксации электронно-дырочных пар, но меньше времени жизни биэкситона, которое ограничено межзонной Оже-рекомбинацией.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данное исследование финансировалось Министерством образования и исследований Республики Молдова (подпрограмма 011201).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kim, J.Y., Voznyy, O., Zhitomirsky, D. and Sargent, E.H., 25th anniversary article: Colloidal quantum dot materials and devices: A quarter-century of advances, *Advanced Materials*, 2013, vol. 25, no. 36, p. 4986.
2. Han, M., Gao, X., Su, J. Z. and Nie, S., Quantum-dot-tagged microbeads for multiplexed optical coding of biomolecules, *Nature Biotechnology*, 2001, vol. 19, no. 7, p. 631.
3. Pu, S.C., Yang, M.J., Hsu, C.C., Lai, C.W., et al., The empirical correlation between size and two-photon absorption cross section of CdSe and CdTe quantum dots, *Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)*, 2006, vol. 2, no. 11, p. 1308.
4. Fortunati, I., Signorini, R., Bozio, R., Jasieniak, J.J., et al., CdSe core–shell nanoparticles as active materials for up-converted emission, *J. Phys. Chem. C*, 2011, vol. 115, no. 10, p. 3840.
5. Jasieniak, J., Fortunati, I., Gardin, S., Signorini, R., et al., Highly efficient amplified stimulated emission from CdSe-CdS-ZnS quantum dot doped waveguides with two-photon infrared optical pumping, *Advanced Materials*, 2008, vol. 20, no. 1, p. 69.
6. Anikeeva, P.O., Halpert, J.E., Bawendi, M.G. and Bulovi´c, V., Quantum dot light-emitting devices with electroluminescence tunable over the entire visible spectrum, *Nano Lett.*, 2009, vol. 9, no. 7, p. 2532.
7. Zhang, H., Li, H., Sun, X. and Chen, S., Inverted quantum-dot light-emitting diodes fabricated by all-solution processing, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, vol. 8, no. 8, p. 5493.
8. Kim, L., Anikeeva, P.O., Coe-Sullivan, S.A., Steckel, J.S., et al., Contact printing of quantum dot light-emitting devices, *Nano Lett.*, 2008, vol. 8, no. 12, p. 4513.
9. Mashford, B.S., Stevenson, M., Popovic, Z., Hamilton, C., et al., High-efficiency quantum-dot light-emitting devices with enhanced charge injection, *Nature Photonics*, 2013, vol. 7, no. 5, p. 407.
10. Luo, Z., Xu, D. and Wu, S.-T., Emerging quantum-dots-enhanced LCDs, *J. Display Technol.*, 2014, vol. 10, no. 7, p. 526.
11. Kamat, P.V. and Scholes, G.D., Quantum dots continue to shine brightly, *J. Chem. Phys. Lett.*, 2016, vol. 7, no. 3, p. 584.
12. Kim, H.H. H., Park, S. and Choi, W.K., Inverted quantum dot light emitting diodes using polyethylenimine ethoxylated modified ZnO, *Scientific Reports*, 2015, vol. 5, p. 8968.
13. Wood, V., Panzer, M.J., Chen, J., Bradley, M.S., et al., Quantum dot–polymer composites for displays: Inkjet-printed quantum dot–polymer composites for full-color AC-driven displays, *Advanced Materials*, 2009, vol. 21, p. 2151.
14. Klimov, V.I., Mikhailovsky, A.A., Xu, S., Malko, A., et al., Optical gain and stimulated emission in nanocrystal quantum dots, *Science*, 2000, vol. 290, no. 5490, p. 314.
15. Guzelturk, B., Kelestemur, Y., Akgul, M.Z., Sharma, V.K., et al., Ultralow threshold one-photon- and two photon-pumped optical gain media of blue-emitting colloidal quantum dot films, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2014, vol. 5, no. 13, p. 2214.
16. Dang, C., Lee, J., Breen, C., Steckel, J.S., et al., Red, green and blue lasing enabled by single exciton gain in colloidal quantum dot films, *Nature Nanotechnology*, 2012, vol. 7, no. 5, p. 335.
17. Fu, Y., Thyl´en, L. and Agren, H., A lossless negative dielectric constant from quantum dot exciton polaritons, *Nano Lett.*, 2008, vol. 8, no. 5, p. 1551.
18. Bennett, A.J., Atkinson, P., See, P., Ward, M.B., et al., Single-photonemitting diodes: a review, *Physica Status Solidi (b)*, 2006, vol. 243, no. 14, p. 3730.
19. Caruge, J. M., Halpert, J. E., Wood, V., Bulovi´c, V., et al., Colloidal quantum-dot light-emitting diodes with metal-oxide charge transport layers, *Nature Photonics*, 2008, vol. 2, no. 4, p. 247.
20. Crooker, S., Barrick, T., Hollingsworth, J. and Klimov, V., Multiple temperature regimes of radiative decay in CdSe nanocrystal quantum dots: Intrinsic limits to the dark exciton lifetime, *Applied Physics Letters*, 2003, vol. 82, no. 17, p. 2793.
21. Klimov, V.I., Mikhailovsky, A.A., McBranch, D.W., Leatherdale, C.A., et al., Quantization of multiparticle Auger rates in semiconductor quantum dots, *Science*, 2000, vol. 287, p. 1011.
22. Klimov, V.I., Mikhailovsky, A.A., McBranch, D.W., Leatherdale, C.A., et al., Mechanisms for intraband energy relaxation in semiconductor quantum dots: The role of electron-hole interactions, *Phys. Rev. B*, 2000, vol. 61, p. R13349.
23. Zhao, J., Nair, G., Fisher, B.R. and Bawendi, M.G., Challenge to the charging model of semiconductor-nanocrystal fluorescence intermittency from off-state quantum yields and multiexciton blinking, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 2010, no. 104, p. 157403.
24. Htoon, H., Hollingsworth, J.A., Dickerson, R. and Klimov, V.I., Effect of zero- to one-dimensional transformation on multiparticle auger recombination in semiconductor quantum rods, *Phys. Rev. Lett.*, 2003, vol. 91, p. 227401.
25. Klimov, V., Hunsche, S. and Kurz, H., Biexciton effects in femtosecond nonlinear transmission of semiconductor quantum dots, *Phys. Rev. B*, 1994, vol. 50, p. 8110.
26. Achermann, M., Hollingsworth, J.A. and Klimov, V.I., Multiexcitons confined within a subexcitonic volume: Spectroscopic and dynamical signatures of neutral and charged biexcitons in ultrasmall semiconductor nanocrystals, *Phys. Rev. B*, 2003, vol. 68, p. 245302.
27. Caruge, J.-M., Chan, Y., Sundar, V., Eisler, H.J., et al., Transient photoluminescence and simultaneous

amplified spontaneous emission from multiexciton states in CdSe quantum dots, *Phys. Rev. B*, 2004, vol. 70, no. 8, p. 085316.

28. Bonati, C., Mohamed, M.B., Tonti, D., Zgrablic, G., et al., Spectral and dynamical characterization of multiexcitons in colloidal CdSe semiconductor quantum dots, *Phys. Rev. B*, 2005, vol. 71, p. 205317.
29. Bonati, C., Cannizzo, A., van Mourik, F. and Chergui, M., Sub-picosecond polychromatic photoluminescence studies of CdSe and PbSe nanodots, *Proc. SPIE*, 2008, vol. 6892, p. 68920H.
30. Marceddu, M., Saba, M., Quochi, F., Lai, A., et al., Charged excitons, Auger recombination and optical gain in CdSe/CdS nanocrystals, *Nanotechnology*, 2012, vol. 23, no. 1, p. 015201.
31. Kono, S., Kirihara, A., Tomita, A., Nakamura, K., et al., Excitonic molecule in a quantum dot: Photoluminescence lifetime of a single InAs/GaAs quantum dot, *Phys. Rev. B*, 2005, vol. 72, p. 155307.
32. Smith, C. and Binks, D., Multiple exciton generation in colloidal nanocrystals, *Nanomaterials (Basel, Switzerland)*, 2014, vol. 4, p. 19.
33. Choi, Y., Sim, S., Lim, S.C., Lee, Y.H., et al., Ultrafast biexciton spectroscopy in semiconductor quantum dots: evidence for early emergence of multiple-exciton generation, *Scientific Reports*, 2013, vol. 3, no. 1, p. 3206.
34. Pavlenko, V., Dobynde, I., Beloussov, I. and Ozol, D., Time resolved photoluminescence of CdSe/CdS/CdZnS colloidal quantum dots, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2019, vol. 115, p. 113695.
35. Klimov, V.I., Mikhailovsky, A.A., Xu, S., Malko, A.V., et al., Optical gain and stimulated emission in nanocrystal quantum dots, *Science*, 2000, vol. 290, p. 314.
36. Klimov, V.I. and Bawendi, M.G., Ultrafast carrier dynamics, Optical amplification, and lasing in nanocrystal quantum dots, *MRS Bulletin*, 2001, vol. 26, no. 12, p. 998.
37. Malko, A., Mikhailovsky, A., Petruska, M., Hollingsworth, J., et al., From amplified spontaneous emission to microring lasing using nanocrystalquantum dot solids, *Appl. Phys. Lett., 2002,* vol. 81, p. 1303.
38. Hoogland, S., Ch. 8. Optical gain and lasing in colloidal quantum dots. *Colloidal Quantum Dot Optoelectronics and Photovoltaics*, Eds: G. Konstantatos, E.H. Sargent, Cambridge: Cambridge University Press, 2013, p. 199.
39. Crooker, S., Hollingsworth, J. A., Tretiak, S. and Klimov, V.I., Spectrally resolved dynamics of energy transfer in quantum dot assemblies: towards engineered energy flows in artificial materials, *Phys. Rev. Lett.*, 2002, vol. 89, no. 18, p. 186802.
40. Mikhailovsky, A.A., Malko, A.V., Hollingsworth, J.A., Bawendi, M.G., et al., Multiparticle interactions and stimulated emission in chemically synthesized quantum dots, *Appl. Phys. Lett.*, 2002, vol. 80, p. 2380.
41. Sukhovatkin, V., Musikhin, S., Gorelikov, I., Cauchi, S., et.al., Room-temperature amplified spontaneous emission at 1300 nm in solution-processed PbS quantum-dot films, *Opt. Lett.*, 2005, vol. 30, p. 171.

Summary

The dynamic spectral characteristics of close-packed quantum dots excited by a ~ 30 ps laser pulse in a film formed by drop casting from a toluene solution were studied. Information on the dynamics of single-exciton photoluminescence and amplified spontaneous radiation was obtained from the time-resolved PL spectrogram of the QD thin film. Amplified spontaneous radiation was observed by excitation by a “long” pulse.

Keywords: quantum dot, photoluminescence, exciton, biexciton, amplified spontaneous luminescence