

CdSeS 量子点的超快光物理特性研究

安美英 张郑兵 金钻明 林 贤 马国宏*

(上海大学理学院物理系, 上海 200444)

摘要 利用飞秒抽运-探测透射技术,研究了室温下 CdSeS 半导体量子点激发态载流子的弛豫过程与抽运光能量密度和光子能量的关系。实验结果表明,CdSeS 量子点激发态载流子的弛豫有 3 个过程:1) 约为 10 ps 的一个快速弛豫过程,此过程随着抽运光能量密度的不断增加而逐渐变慢,与光子能量没有明显的依赖关系,认为此过程是由载流子和光学声子的散射引起的;2) 约为 100 ps 的一个弛豫过程,此过程与抽运光能量密度及光子能量都没有明显的依赖关系,认为此过程是光激发载流子被缺陷态捕获而形成的限域载流子的弛豫过程;3) 一个纳秒量级的带-带跃迁的弛豫过程。零延迟时间下的透射变化量随着抽运光能量密度的增大而增大,当抽运光能量密度增大到一定程度时,零延迟下的透射变化量逐渐趋于饱和。

关键词 超快光学;载流子动力学;飞秒抽运-探测技术;CdSeS 量子点

中图分类号 O472⁺.3 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS201333.1032001

Ultrafast Optical Physic Properties of CdSeS Quantum Dots

An Meiyang Zhang Zhengbing Jin Zuanming Lin Xian Ma Guohong

(Department of Physics, College of Science, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract The transient carrier dynamics of CdSeS quantum dots is investigated by time-resolved femtosecond pump-probe transmission spectroscopy method at different photon energies and pump energy densities. The experimental results show that the relaxation of excited state of CdSeS quantum dots have three processes. The first one is a rapid relaxation process whose time scale is about 10 ps. The rapid process time constant increases when the pump energy density increases and is independent of the photon energy. We hold the opinion that the rapid process is caused by the carrier and the optical phonon scattering. The second relaxation process whose time constant is about 100 ps. The carrier relaxation time is independent of the pump energy density and photon energy. The component is associated with recombination via trap states. Then a slow decay process due to single exciton relaxation with a lifetime as long as nanoseconds can be observed. This process is attributed to inter-band relaxation. The transmission change increases with the increase of pump energy density at zero delay time. When the pump energy density increases to a certain extent, the transmission change under the zero delay gradually tend to be saturated.

Key words ultrafast optics; carrier dynamics; femtosecond pump-probe technology; CdSeS quantum dots

OCIS codes 320.7120; 320.7130; 320.7150

1 引 言

半导体量子点由于其性质介于块体材料和分子材料之间而引起了人们的广泛关注。当量子点的尺寸与其激子波尔半径相当时,它会展现出与半导体块体材料完全不同的光学性质。尤其是,量子点中

载流子在 3 个方向的运动都受到限制,其空间限制效应使准连续的导带和价带量子化,这会导致类原子的分立能级,并且随着量子点尺寸的减小,能级分立就越发明显^[1-2]。根据空间限制效应,可以通过调节量子点的尺寸来改变量子点发射光的波长。半导体

收稿日期: 2013-04-18; 收到修改稿日期: 2013-05-03

基金项目: 国家自然科学基金(11174195)

作者简介: 安美英(1984—),女,硕士研究生,主要从事超快光谱学方面的研究。E-mail: anmeiyang@shu.edu.cn

导师简介: 马国宏(1969—),男,博士,教授,主要从事超快光子学的基础和器件等方面的研究。

E-mail: ghma@staff.shu.edu.cn(通信联系人)

量子点的这些特殊性质对研制高性能的纳米发光装置提供了良好的条件,并且在激光器^[3-4]、红外探测器^[5-7]、显示器^[8]、太阳能电池^[9]、荧光标记^[10]、同位素探测器^[11]等方面也具有广阔的应用前景。

CdSeS 量子点是一种直接带隙合金半导体量子点^[12]。近年来,CdSeS 半导体量子点的光学性质^[13-14]和超快动力学行为^[15]无论是在实验还是在理论上都引起了人们的广泛关注。D. Cotter 等^[15]利用飞秒抽运-探测技术研究了 CdSeS 量子点载流子的两个弛豫过程,其中快过程为 6 ps,慢过程为 200 ps。Yao 等^[16]通过飞秒抽运-探测技术得到时间分辨的非线性透射谱,对 CdSe/CdS/ZnS 核/壳/壳结构的量子点的带间和带内弛豫动力学进行了研究。选择性地激发核和壳的载流子,详细研究了其动力学过程,发现在核-壳结构的界面上存在缺陷态。V. Klimov 等^[17]利用荧光光谱技术研究了玻璃基体中的 CdS 量子点激发态的弛豫动力学行为。

本实验采用飞秒抽运-探测透射技术,研究了室温下 CdSeS 半导体量子点激发态载流子的弛豫动力学过程。实验表明,CdSeS 半导体量子点激发态载流子的弛豫有 3 个过程,利用相关程序拟合得到这 3 个过程的弛豫时间分别约为 10 ps、100 ps 以及纳秒尺度。当抽运光能量密度较低时,零延迟下的透射变化量随着抽运光能量密度的增大而线性增

大,当抽运光能量密度增大到一定程度时,透射变化量趋于饱和。这为研究半导体量子点载流子的动力学提供了新的资料和必要的参考。

2 实 验

实验中所用 CdSeS 量子点溶解在甲苯溶剂中,浓度约为 1.43 mg/mL,用透射电子显微镜(TEM)观察了量子点的形貌,如图 1(a)所示。其中黑色原点表示 CdSeS 量子点,从图中测量出量子点的平均半径约为 7 nm,这与 CdSeS 体材料的激子波尔半径(约为 5 nm^[18])相差不大。溶液样品 CdSeS 的颗粒数密度为 $N_1 = 1.5 \times 10^{15} / \text{cm}^3$ 。图 1(b)为 CdSeS 量子点的吸收光谱和荧光光谱(PL),从图中很清楚地观察到了 1S-1S 吸收峰,其峰值为 596 nm(2.08 eV)。测量量子点荧光光谱所用激发波长为 570 nm,测得的荧光峰值为 623 nm(1.99 eV),相对于吸收峰红移了 90 meV。红移的原因可能有两种:1)由于存在缺陷态或者电子和声子之间强烈的相互作用引起的^[15],2)由于粒子在激发光照射下产生的许多电子-空穴对而形成的电场引起的^[16]。实验中改变激发光波长(400~620 nm),荧光峰位置几乎不变,说明量子点材料具有宽激发窄发射的特性。

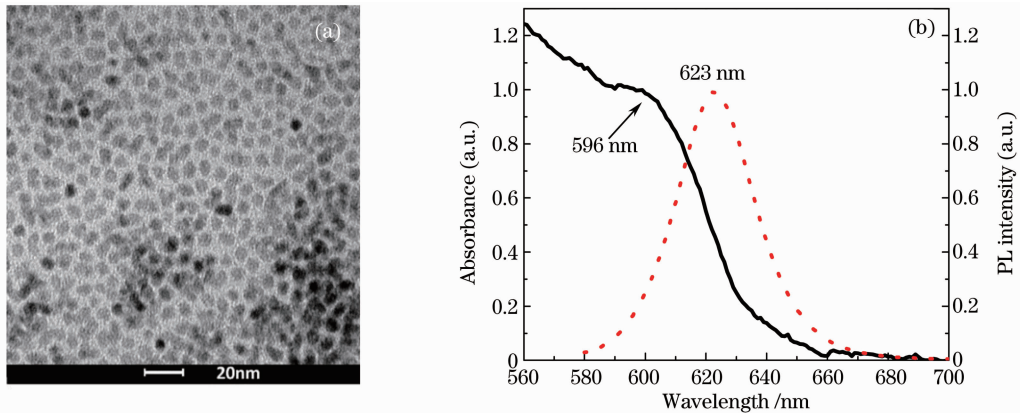


图 1 (a) CdSeS 量子点的 TEM 图; (b) CdSeS 量子点的吸收光谱和荧光光谱

Fig. 1 (a) TEM image of CdSeS quantum dots; (b) absorption spectrum and fluorescence spectrum of CdSeS quantum dots

用抽运-探测透射技术来研究 CdSeS 量子点激发态载流子的弛豫过程,实验光路图如图 2 所示,图中实线表示光线,较粗的一束代表抽运光,较细的一束代表探测光。实验中使用的激光器为光谱物理公司的光学参量放大器(Topas-C),其输出脉冲宽度约为 120 fs,波长在 290~2600 nm 范围内连续可

调,重复频率为 1 kHz。利用分束器(BS)将激光分成较强的抽运光和较弱的探测光,光强的比值一般在 10:1 左右,光强通过可调的衰减片进行调节,抽运光通过精密的光学延迟线来改变与探测光在时间上的延迟,延迟线由计算机控制。光学延迟线的空间分辨位移精度为 1.25 μm ,相应的的时间延迟精度

约为 8.3 fs。探测光和抽运光通过一个焦距为 50 cm 的透镜，聚焦到样品的同一点上，抽运光光斑的直径约为 400 μm ，探测光光斑的直径略小于抽运光光斑的直径，且必须完全包含在抽运光光斑内。透过样品的探测光，由硅光电二极管接收并将光信号线性地转换为电信号。实验中结合使用锁相放大器(lock-in)和斩波器(调制频率为 389 Hz)来提高实验数据的信噪比^[19]。实验中两束光的偏振方向保持水平，所有实验均在室温下进行。

3 实验结果与讨论

半导体受到超快激光脉冲照射后，其载流子(电子，空穴等)的弛豫过程十分复杂，其中一部分光被透射，一部分光被吸收，还有一部分光被反射，载流子吸收光子后处于非平衡态。在半导体中，激发光子的能量接近禁带宽度时，电子吸收一个光子的能量从价带跃迁到导带，同时在价带中产生一个空穴，非平衡态的载流子通过多种散射过程，发生动量和能量的弛豫^[20]。实验中，假设吸收一个光子激发一个电子-空穴对，吸收的光子浓度即为载流子的浓度 N 。

图 3(a)为在保持激发载流子浓度 N_2 ($N_2 = 2.8 \times 10^{14} / \text{cm}^3$) 不变的情况下，CdSeS量子点中激发

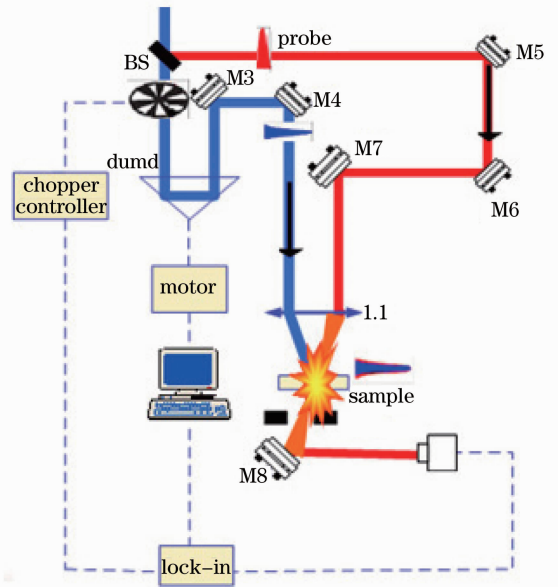


图 2 抽运-探测实验光路图

Fig. 2 Experimental arrangement for a typical time resolved pump-probe setup

态载流子弛豫动力学图线。实验过程中保持探测光与抽运光能量密度之比始终为 10:1，抽运/探测光能量为 1.97~2.07 eV，图中较粗的实线为实验结果，较细的实线为拟合结果。从图中可以看出随着入射光能量的增大，探测光的透射变化量(ΔT)也逐渐

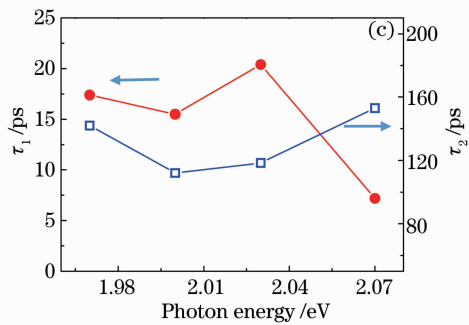
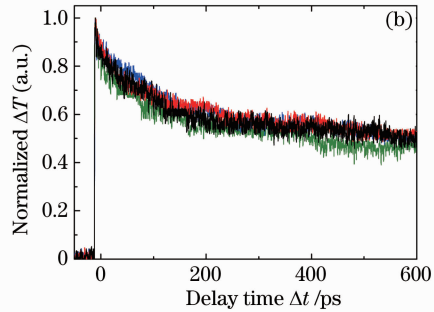
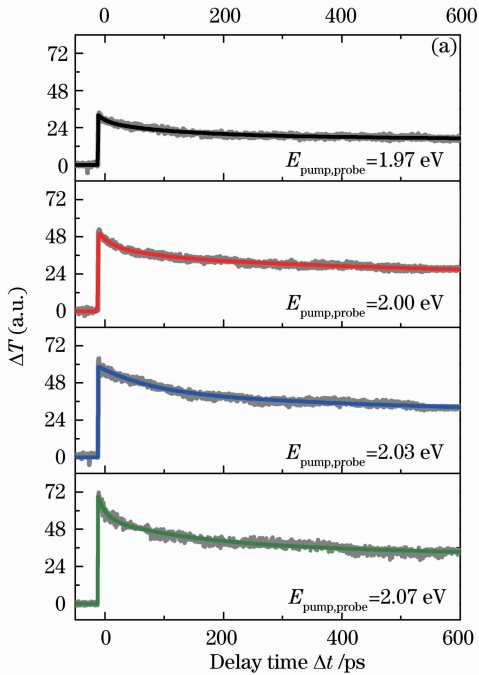


图 3 (a)不同光子能量下的透射变化量曲线；(b)归一化实验结果；(c)载流子快慢弛豫过程随与光子能量的关系
Fig. 3 (a) Transmission changes with different photon energies; (b) normalized experimental result; (c) fast and slow traces of the carrier dynamics versus photon energy

增大。图 3(b)为归一化的实验结果;图 3(c)为利用退卷积的方法对不同抽运光能量的弛豫过程进行三指数衰减拟合而得到的时间常数,拟合函数为

$$\Delta T = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) + A_3 \exp(-t/\tau_3), \quad (1)$$

A_1, A_2, A_3 分别为 3 个弛豫过程的振幅, τ_1, τ_2, τ_3 分别为 3 个弛豫过程的时间常数。从图 3(c)中可以看出,快过程时间常数约为 15~20 ps,弛豫时间与光子能量没有明显的依赖关系;慢过程(约为 120~150 ps)弛豫时间与光子能量没有明显的依赖关系。

由吸收光谱可知,CdSeS 量子点的吸收带边在 596 nm(2.08 eV),选用波长为 600 nm(2.07 eV)的激发光,探测光脉冲平均能量密度为 7.96 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$,抽运光的能量密度从 39.8 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 增加至 238.8 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$,

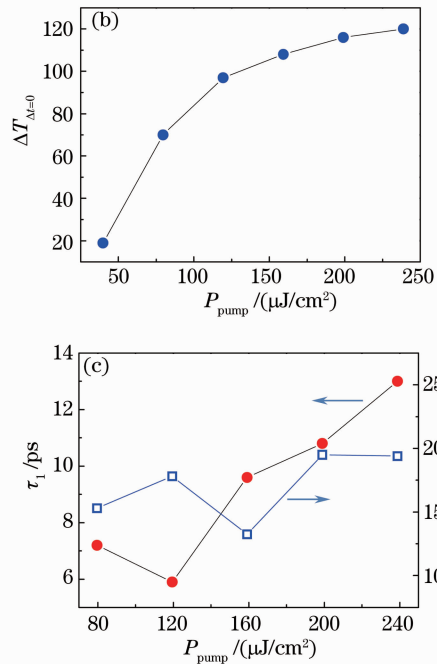
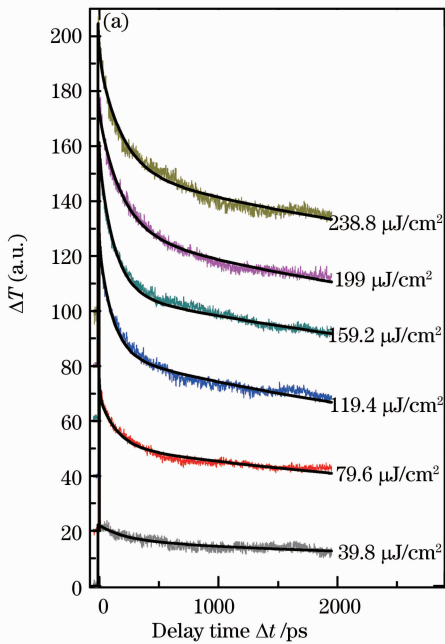


图 4 (a)不同抽运光能量率密度下的透射变化量曲线;(b)零延迟时间下的透射变化量与抽运光能量密度的关系;(c)载流子的弛豫时间与抽运光能量密度的关系

Fig. 4 (a) Transmission changes with different pump energy densities; (b) incident pump energy density versus transmission changes of probe beam at zero delay time; (c) carrier relaxation time versus pump energy density

综合以上实验结果,第一个过程弛豫时间约为 10 ps,此过程的时间常数随抽运光能量密度的增大而增大,与光子能量没有明显的依赖关系。俄歇复合是多粒子相互作用的过程,一个载流子弛豫到较低能级所释放的能量迅速转移给其他载流子使之获得能量到达较高的能态,而这个载流子可以通过多种途径释放它多余的能量,如声子发射、电子发射或者扩散到一些深势阱态中。俄歇复合与载流子浓度的平方成反比,而载流子的浓度又与功率密度成正

得到 CdSeS 量子点一系列的激发态载流子的弛豫过程,实验结果如图 4(a)所示。图 4(b)为零延迟时间处,探测光透射变化量(ΔT)和抽运光能量密度的关系,从图中可以看出当抽运光能量密度较低时,零延迟下的透射变化量(ΔT)随抽运光能量密度的增大而呈线性递增;当抽运光能量密度较大时,透射变化量(ΔT)逐渐趋于饱和;图 4(c)为利用(1)式进行指数衰减拟合而得到的前两个弛豫过程的弛豫时间和抽运光能量密度的关系图线,从图中可以看出,第一个弛豫过程为 10 ps 左右,并且随着抽运光能量密度的增强,这个过程变得越来越明显,弛豫时间也相应变长;而第二个弛豫过程是一个时间常数约为 150~190 ps 的弛豫过程,其弛豫时间与抽运光能量密度没有明显的依赖关系。

比,也就是说,俄歇复合与功率密度的平方成反比,这显然与实验结果不符,也就排除了俄歇复合的可能,另外溶液样品中量子点的颗粒数密度为 $N_1 = 1.5 \times 10^{15}/\text{cm}^3$,光激发载流子的浓度 N_2 ($N_2 = 2.8 \times 10^{14}/\text{cm}^3$), $N_2 < 2N_1$,也可以完全排除俄歇复合的可能。因此认为此过程是由载流子和光学声子的散射引起的。基态电子吸收光子能量后跃迁到激发态,同时载流子被加热,与晶格发生碰撞,能量由载流子转移到晶格,使得载流子与晶格达到热平衡,

即载流子的冷却过程,这是由载流子的带内跃迁引起的^[17, 20]。入射光能量密度越大,激发态载流子的浓度就越大,载流子和光学声子的碰撞就越剧烈,载流子的冷却所需要的时间就越长。第二个弛豫过程约为 100 多个皮秒,与激发光子的能量及抽运光能量密度都没有明显的依赖关系,此过程是激发态电子在短时间内被缺陷态/表面态捕获,从而形成限域载流子的弛豫过程,其中包含载流子的扩散和表面复合,这一过程的时间常数与 D. Cotter 等^[15]的研究结果(200 ps)相近。文献^[21]中没有发现此过程,原因是核/壳结构的量子点有效地去除了缺陷态/表面态。此外,还有一个很慢的过程,超出了所用光学延迟线的测量范围,通过拟合结果可知,此过程约为纳秒量级,认为这是由载流子的带-带跃迁引起的。这些实验结果为 CdSeS 量子点的相关研究和应用提供了必要的参考。

4 结 论

通过抽运-探测透射技术,研究了 CdSeS 量子点激发态载流子的弛豫过程与抽运能量密度和光子能量的关系,根据实验结果,发现激发态载流子的弛豫有 3 个过程,其中第一个弛豫过程时间常数约为 10 ps,并且随抽运光能量密度的增大而增大,与光子能量没有明显的依赖关系,认为此过程反应的是载流子与光学声子的散射过程;第二个是 100 多个皮秒的弛豫过程,此过程与入射光子能量和抽运光能量密度都没有明显的依赖关系,这是载流子在规定时间内被缺陷态/表面态捕获,从而形成限域载流子的弛豫过程;第三个弛豫过程超出所用光学延迟线的范围,拟合结果约为纳秒量级,这是由激发态载流子的带-带跃迁引起的。

参 考 文 献

- 1 P Horodyská, P Němec, D Sprinzl, *et al.*. Exciton spin dynamics in spherical CdS quantum dots [J]. *Physical Review B*, 2010, 81(4): 045301.
- 2 U Woggon. *Optical Properties of Semiconductor Quantum Dots* [M]. Berlin: Springer-Verlag, 1997.
- 3 V I Klimov. Nanocrystal quantum dots from fundamental photophysics to multicolor lasing [J]. *Los Alamos Science*, 2003, 28: 214–220.
- 4 N Kirstaedter, N N Ledentsov, M Grundmann, *et al.*. Low threshold, large T_0 injection laser emission from (InGa) As

- quantum dots [J]. *Electronics Letters*, 1994, 30(17): 1416–1417.
- 5 D Pan, E Towe, S Kennerly. Normal-incidence intersubband (In, Ga) As/GaAs quantum dot infrared photodetectors [J]. *Appl Phys Lett*, 1998, 73(14): 1937–1939.
- 6 Z Ye, J C Campbell, Z Chen, *et al.*. Bias-dependent dual-spectral InAs/In_{0.15}Ga_{0.85}As quantum dot infrared photodetectors [C]. *IEEE*, 2001. 766.
- 7 V Colvin, M Schlamp, A P Alivisatos. Light-emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer [J]. *Nature*, 1994, 370(6488): 354–357.
- 8 B O Dabbousi, M G Bawendi, O Onotsuka. Electroluminescence from CdSe quantum-dot/polymer composites [J]. *Appl Phys Lett*, 1995, 66(11): 1316–1318.
- 9 D Cahen, G Hodes, M Grätzel. Nature of photovoltaic action in dye-sensitized solar cells [J]. *J Phys Chem B*, 2000, 104(9): 2053–2059.
- 10 Jr M Bruchez, M Moronne, P Gin. Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels [J]. *Science*, 1998, 281(5385): 2013–2016.
- 11 W Chan, S Nie. Quantum dot bioconjugates for ultrasensitive nonisotopic detection [J]. *Science*, 1998, 281(5385): 2016–2018.
- 12 Zhao Lilong, Wu Feng, Tian Wei, *et al.*. Optical nonlinear properties of CdSeS quantum dot [J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, 29(5): 1332–1335.
赵立龙, 吴峰, 田玮, 等. CdSeS 量子点的光学非线性特性 [J]. *光学学报*, 2009, 29(5): 1332–1335.
- 13 Li Xiaogang, Li Fang, He Zhicong. Large off-resonant and intensity-dependent third-order optical nonlinearities of CdSeS quantum dots/polystyrene composite film [J]. *Materials Letters*, 2013, 93, 366–369.
- 14 Wu Feng, Aihua Liu, Zheng Hong, *et al.*. Nonlinear refraction and nonlinear absorption of CdSe_{0.3}S_{0.7}/ZnS quantum dots [J]. *Physica E*, 2012, 44(7-8): 1158–1161.
- 15 D Cotter, H P Girdlestone. Linear and nonlinear optical properties of CdSe_xS_{1-x} microcrystallites [J]. *Superlattices and Microstructures*, 1991, 9(4): 421–426.
- 16 Yao Guanxin, Fu Zaixi, Zhang Xianyi, *et al.*. Ultrafast carrier dynamics in CdSe/CdS/ZnS quantum dots [J]. *Chinese J Chemical Physics*, 2011, 24(6): 640–646.
- 17 V klimov, P H Bolivar, H Kurz. Ultrafast carrier dynamics in semiconductor quantum dots [J]. *Physical Review B*, 1996, 53(3): 1463–1467.
- 18 L M Robinson, H Rho, H E Jackson, *et al.*. Using exciton dynamics to probe the internal structure of CdSe/ZnSe self-assembled quantum dots [J]. *Phys Stat Sol*, 2000, 221(1): 55–58.
- 19 Jin Zuanming, Ma Hong, Li Dong, *et al.*. Carrier dynamics of intrinsic CdTe by pump-probe reflection spectroscopy [J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, 29(8): 2343–2346.
金钻明, 马红, 李栋, 等. 抽运-探测反射技术研究本征 CdTe 的载流子动力学 [J]. *光学学报*, 2009, 29(8): 2343–2346.
- 20 Andreas Othonos. Probing ultrafast carrier and phonon dynamics in semiconductors [J]. *J Appl Phys*, 1998, 83(4): 1789–1830.
- 21 Ma Hong, Ma Guohong, Wang Wenjun, *et al.*. Size dependent optical properties and carriers dynamics in CdSe/ZnS quantum dots [J]. *Chinese Physics B*, 2008, 17(4): 1280–1286.

栏目编辑: 宋梅梅