

# 室温下 CdSe 胶体量子点超快自旋动力学\*

李霞<sup>1)2)</sup> 冯东海<sup>2)†</sup> 潘贤群<sup>2)</sup> 贾天卿<sup>2)</sup> 单璐繁<sup>2)</sup> 邓莉<sup>2)</sup> 孙真荣<sup>2)</sup>

1) (中国科学院上海光学精密机械研究所, 强场激光物理国家重点实验室, 上海 201800)

2) (华东师范大学, 精密光谱科学与技术国家重点实验室, 上海 200062)

(2012年3月16日收到; 2012年4月18日收到修改稿)

利用时间分辨法拉第旋转光谱技术研究了室温下 CdSe 胶体量子点的自旋相干特性. 获得了不同磁场下的自旋退相干时间, 并分析了自旋退相干的物理机理. 零磁场时量子点激子自旋退相干时间为 102 ps, 主要受电子与核自旋之间的超精细相互作用所影响. 当外加横向磁场强度为 250 mT 时, 激子自旋退相干时间为 294 ps; 增大磁场强度, 自旋退相干时间逐渐减小. 在较强磁场环境中 ( $\geq 250$  mT), 量子点激子自旋动力学由非均匀退相干机制所主导.

**关键词:** 自旋相干, 量子点, CdSe, 时间分辨法拉第旋转光谱

**PACS:** 72.25.Rb, 78.67.Hc, 78.55.Et, 78.47.J-

## 1 引言

近年来, 半导体量子点的自旋相干态因为有望用于固态实现量子信息处理, 引起了人们的广泛关注<sup>[1-3]</sup>. 实际应用要求自旋具有长退相干时间以便于信息的存储和处理. 然而, 固态系统与周围复杂环境的耦合作用使得量子点自旋容易退相干 (尤其是在室温环境下). 体相半导体材料中的自旋动力学主要取决于自旋-轨道耦合相互作用<sup>[4]</sup>. 而在量子点材料中, 由于纳米尺寸效应导致电子波函数空间局域, 自旋-轨道耦合作用受到强烈抑制, 电子与核自旋之间的超精细相互作用在零磁场或者弱磁场中成为影响自旋弛豫的主要因素<sup>[5,6]</sup>. 对于多量子点系综, 非均匀展宽也是影响量子点自旋退相干动力学的一个重要因素<sup>[7]</sup>. 超精细相互作用的大小主要与下列几项有关<sup>[1,8]</sup>: 1) 核同位素组分; 2) 超精细耦合常数; 3) 晶胞中原子个数; 4) 核自旋大小. 因此若选择合适的半导体量子点材料, 使其具有较小的超精细相互作用, 则有可能获得较长的自旋退相干时间. 例如, II-VI 族量子点通常具有更小的电

子自旋核自旋相互作用而引起关注<sup>[9,10]</sup>. 相较于广泛研究的 III-V 族 (In/Ga) As 量子点来说, In, Ga, As 元素的非零自旋核同位素丰度均为 100%, 而 II-VI 族的 CdSe 量子点中 Cd, Se 元素的非零自旋核同位素丰度则小得多, 分别为 25% 和 7.6%, 因此 CdSe 量子点的自旋退相干时间有可能会更长.

CdSe 量子点的自旋相干动力学, 前人已通过时间分辨法拉第或克尔旋转光谱技术进行过研究. 例如, Syperek 等<sup>[8]</sup> 采用时间分辨克尔旋转光谱在外延生长的自组织 CdSe/Zn (S, Se) 量子点中测得自旋退相干时间  $T_2^*$  在温度 1.6 K 时长达 5.6 ns, 温度 44 K 时为 0.8 ns. Gupta 等<sup>[7,11]</sup> 利用时间分辨法拉第旋转光谱 (TRFR) 技术对 CdSe 胶体量子点的自旋动力学研究表明, 温度为 6 K 时  $T_2^*$  为 3 ns, 温度为 282 K 时  $T_2^*$  为 0.4 ns. 然而以往的研究主要侧重于低温环境, 对室温下的 CdSe 量子点自旋相干动力学仍有待于深入研究.

本文利用 TRFR 光谱技术深入研究了室温下 CdSe 胶体量子点的自旋相干动力学. 发现当外加磁场强度为零时, 激子自旋退相干时间约为 102 ps, 这时激子的自旋动力学主要受电子与

\* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2010CB923203)、国家自然科学基金 (批准号: 10904038, 11104078, 51132004) 和上海科委 (批准号: 10PJ1403400, 11JC1403500) 资助的课题.

† E-mail: dhfeng@phy.ecnu.edu.cn

核自旋之间的超精细相互作用所影响. 详细研究了外加横向磁场 ( $\geq 250$  mT) 时的激子自旋相干动力学, 结果显示随着磁场强度的增强, 量子点的激子自旋退相干时间逐渐减少, 这是由于在较强磁场环境中, 非均匀退相干机制主导量子点系综激子的自旋退相干时间.

## 2 实验装置及方法

商购有机稳定 CdSe 胶体量子点 (Sigma-Aldrich 公司) 分散于甲苯溶液中, 量子点尺寸大小约为 5.0 nm, 为纤锌矿结构. CdSe 量子点 (型号为 Lumidot™ CdSe 610) 未做进一步处理, 直接置于石英比色皿中用于实验测量.

吸收谱由紫外-可见分光光度计 (TU-1901) 所得. 光致发光谱激发波长为 400 nm, 由一钛宝石再生放大激光器 (Legend-Elite, Coherent Inc. 中心波长为 800 nm, 脉宽为 50 fs, 重复频率为 1 kHz) 经 BBO 晶体倍频产生. 发光谱由 S2000 光纤光谱仪收集分析. 图 1 是测量 CdSe 胶体量子点自旋动力学的实验装置图, 抽运、探测激光波长均设置在量子点发光峰附近 610 nm 处, 由上述钛宝石再生放大激光器输出的激光脉冲经光学参量放大器 (OPA) 调谐后通过分束片分束得到. 抽运光为圆偏振光, 由一偏振片和四分之一波片组合获得; 探测光经过一偏振片获得纯线偏振光. 抽运、探测光能量可通过旋转偏振片前的半波片来调节, 其中探测光强为抽运光强的 1/10. 抽运、探测激光束被透

镜聚焦到样品表面同一点处, 大小约为 200  $\mu\text{m}$ . 外加磁场通过电磁铁产生, 磁场强度  $B$  在 0—1 T 范围内连续可调 ( $B$  采用 voigt 几何构型, 其方向垂直于自旋偏振方向). 为了获得更好的信噪比, 探测系统由一平衡光探测器和锁相放大器相连所组成 [12]. 经样品透射后的发散探测光通过透镜变成平行光后进入一个由半波片、格兰棱镜和平衡光电探测器组成的平衡光桥探测系统. 测量时, 挡住样品前的抽运光, 旋转格兰棱镜前的半波片使经棱镜分出的两路光强度相等, 这时由锁相放大器探测的两路光强差分信号为零. 放开抽运光后, 由于圆偏振抽运光在样品中建立起自旋偏振态, 将使线偏振探测光偏振方向发生一定的旋转, 此时格兰棱镜分出的两路光强差分信号将不再为零. 将此非零信号输入锁相放大器探测并研究其随延迟时间的变化曲线即可得到所需的自旋动力学信息, 其中延迟时间由机械延迟线控制. 本文所有实验均在室温下进行.

## 3 结果与讨论

### 3.1 吸收和发光稳态光谱

图 2 是 CdSe 胶体量子点的吸收光谱和光致发光光谱, 其中光致发光光谱激发波长为 400 nm. 由图 2 可知, 量子点吸收峰约为 599 nm, 发光峰约为 613 nm. 在测量 CdSe 胶体量子点自旋动力学的实验中所用抽运、探测激光波长均设置在量子点发光峰附近 ( $\lambda_{\text{pump}} = \lambda_{\text{probe}} \approx 610$  nm).

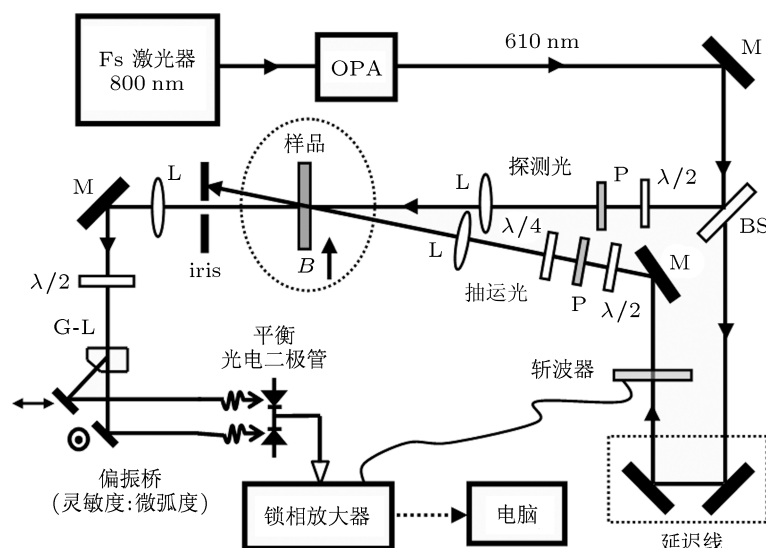


图 1 测量 CdSe 胶体量子点自旋动力学的实验装置图 M, 高反镜; BS, 分束片; P, 偏振片,  $\lambda/2$ , 半波片;  $\lambda/4$ , 四分之一波片; L, 凸透镜; iris, 光阑; G-L, 格兰棱镜

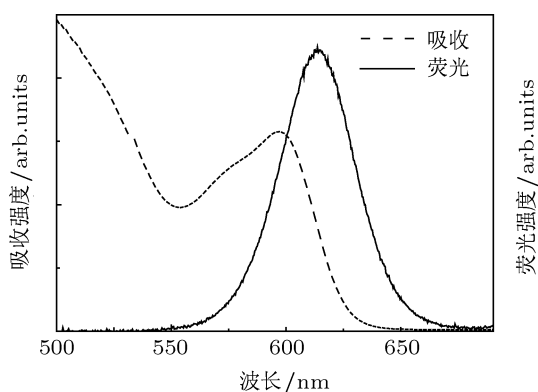


图2 CdSe 胶体量子点的吸收谱和光致发光光谱, 其中光致发光激发波长为 400 nm

### 3.2 超快自旋动力学

CdSe 胶体量子点的超快自旋动力学是利用 TRFR 光谱技术测量得到. 在 TRFR 光谱测量过程中, CdSe 胶体量子点先由圆偏振抽运光激发产生激子, 其自旋极化方向沿着光的传播方向. 经过一定时间延迟, 线偏振探测光通过量子点样品透射后光偏振方向会发生一定角度的旋转, 该角度即为法拉第旋转角, 通过平衡光探测器与锁相放大器相连探测. 利用法拉第旋转角随延迟时间的变化来研究 CdSe 胶体量子点的自旋动力学. 图 3 是外磁场为零时, CdSe 胶体量子点的 TRFR 光谱图. 从图 3 可以看出, 动力学曲线呈指数衰减特征, 拟合后得到衰减时间约为 102 ps. 信号的衰减是由激子自旋退相干过程引起.

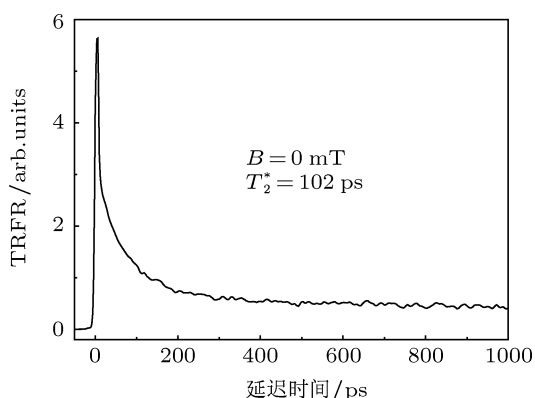


图3 CdSe 胶体量子点在零磁场强度下的 TRFR 光谱

当外磁场为零时, 量子点激子自旋退相干过程主要受电子与核自旋之间的超精细相互作用所影响. 自旋退相干时间可根据文献 [5, 13] 由下式计算得到:

$$T_2^* = \hbar \sqrt{\frac{3N_L}{2n \sum_j I_j(I_j + 1)A_j^2}}, \quad (1)$$

(1) 式是对量子点中所有种类的非零自旋核元素进行求和. 其中  $N_L$  为单量子点所含原子核个数;  $I_j$  为核自旋, 非零自旋的 Cd 元素共有  $^{111}\text{Cd}$  和  $^{113}\text{Cd}$  两种同位素, 它们的核自旋均为 1/2; 非零自旋的 Se 元素仅有  $^{77}\text{Se}$  一种同位素, 其核自旋也为 1/2;  $A_j$  为超精细常数, 其中  $A(^{111}\text{Cd}) = 37.4 \mu\text{eV}$ ,  $A(^{113}\text{Cd}) = 39.1 \mu\text{eV}$  和  $A(^{77}\text{Se}) = 33.6 \mu\text{eV}$ [8];  $n$  为晶胞中所含原子核个数, 纤锌矿结构的 CdSe 胶体量子点为四原子晶胞, 所以  $n = 4$ . 经过运算后得到激子自旋退相干时间的理论值:  $T_2^* \approx 7.3\sqrt{N_L}$  (ps). 由于实验所用 CdSe 胶体量子点外形为近似球状, 直径  $d$  约为 5.0 nm. 单量子点所含原子核个数  $N_L = \frac{nV_L}{v_0}$ ,  $V_L$  为单量子点的体积 ( $V_L = \pi d^3/6$ ),  $n$  为晶胞所含原子核个数,  $v_0$  是晶胞体积, 块体 CdSe 纤锌矿结构的晶胞体积为  $0.112 \text{ nm}^3$ [14]. 经过计算得到  $N_L = 2338$ , 带入公式  $T_2^* \approx 7.3\sqrt{N_L}$  (ps) 可得  $T_2^* \approx 353 \text{ ps}$ . 理论计算出的  $T_2^*$  相比实验值 102 ps 较大, 有可能是光学声子的散射而导致自旋弛豫加速 [15].

为了更进一步地了解 CdSe 胶体量子点的激子自旋动力学行为, 我们详细研究了在外加不同横向磁场下的量子点 TRFR 光谱, 如图 4 所示. 其中磁场强度变化范围为 250—1000 mT. 图 4 中自旋动力学曲线相比图 3 存在信号的周期性振荡, 这是由于自旋绕着横向外加磁场以拉莫尔频率旋进所导致. 对振荡信号做快速傅里叶变换 (FFT), 结果如图 4 中插图所示. 与以往在 CdSe 胶体量子点看到的多个振荡频率峰不一样的是 [7, 11]: 图 4 所有磁场下均具有单一的拉莫尔振荡频率. 随着外加磁场强度的增强, 振荡频率逐渐增大, 频谱也逐渐变宽. 振荡幅度  $\theta_F(t)$  随时间的变化可表示为

$$\theta_F(t) = \theta_F(0) \cos(2\pi\nu_L t) \exp\left(-\frac{t}{T_2^*}\right), \quad (2)$$

这里  $\theta_F(0)$  为由抽运激光脉冲建立的初始自旋极化幅度所对应的法拉第旋转角度,  $\nu_L$  为磁场  $B$  中的拉莫尔进动频率, 其等于 TRFR 光谱的振荡频率,  $T_2^*$  是系综自旋退相干时间. 图 4 中所有自旋动力学曲线都可通过方程 (2) 描述的指数衰减函数进行很好的拟合 (具体参数如表 1 所示). 从表 1 可以看出, 随着磁场强度的增强, 拉莫尔进动频率逐渐增大, 激子自旋退相干时间逐渐减少. 当磁场强度从 250 mT 增强到 1000 mT 时, 拉莫尔进动频率从 5.57 GHz 增大到 22.28 GHz, 激子自旋退相干时

间从 294 ps 减小到 92 ps. 比较图 4 与图 3 的实验结果可知, 250 mT 外加磁场下的激子自旋退相干时间比零磁场中的时间长, 这是由于外加磁场增加到一定强度后, 无序核自旋导致的有效磁场强度起伏将变得不再重要<sup>[16]</sup>. 另外, 继续增大外磁场强度, 又会使激子自旋退相干时间缩短, 这是较强磁场下非均匀退相干机制主导的结果, 后面我们会详细讨论.

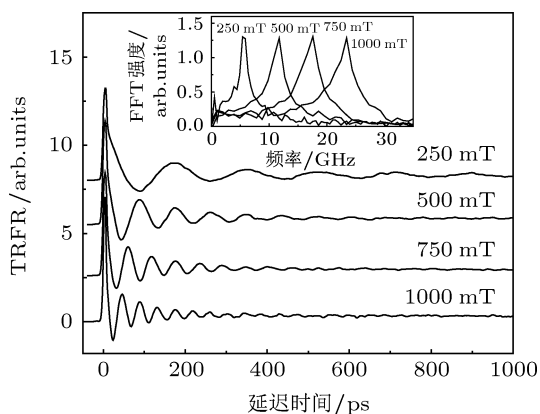


图 4 CdSe 胶体量子点在不同磁场强度下的 TRFR 光谱, 插图为对应振荡信号的 FFT 光谱

表 1 CdSe 胶体量子点 TRFR 光谱拟合参数

$B/\text{mT}$	$\theta_F(0)$	$\nu_L/\text{GHz}$	$T_2^*/\text{ps}$
250	1.11	5.57	294
500	1.54	11.30	157
750	1.72	17.50	111
1000	1.60	22.28	92

图 5(a) 给出了 CdSe 胶体量子点在不同磁场强度下的拉莫尔频率. 由图 5 中数据根据公式  $g = h\nu_L/(\mu_B B)$  可算出 CdSe 胶体量子点的朗德因子  $g = 1.67$ . 在球形纳米结构中, 激子  $g$  因子 ( $g_{\text{exc}}$ ) 与电子  $g$  因子 ( $g_e$ ) 和空穴  $g$  因子 ( $g_h$ ) 存在以下关系, 即  $g_{\text{exc}} = (g_e - 3g_h)/2$ <sup>[11]</sup>, 其中空穴  $g_h$  为  $-0.73$  并忽略其与量子点尺寸的依赖, 而电子  $g_e$  在直径为 5 nm 的球形纳米结构中约为 1.14<sup>[11]</sup>, 所以计算后得到  $g_{\text{exc}} = 1.67$ , 与实验测得  $g$  因子符合得很好. 这说明实验所测量子点自旋动力学为激子的自旋动力学. 此外, 在 CdSe 量子点自旋动力学研究中, 曾有文献报道实验测到两个  $g$  因子所对应的拉莫尔频率<sup>[7,11]</sup>, 其中较小的一个为电子  $g_e$ , 较大的一个为激子  $g_{\text{exc}}$ . 而本文只测到一个激子  $g_{\text{exc}}$  所对应的拉莫尔频率, 其原因可能与量子点材料的制备过程以及量子点的具体形态有关. 图 5(b)

是 CdSe 胶体量子点激子自旋退相干时间与外加磁场强度的依赖关系. 当磁场强度从 250 mT 增加到 1000 mT 时, 激子自旋退相干时间从 294 ps 减小到 92 ps. 量子点系综激子的退相干时间  $T_2^*$  是由单个激子固有的自旋弛豫时间  $T_2$  和由于系综的  $g_{\text{exc}}$  因子不均匀性导致的非均匀退相干时间  $T_2^{\text{inh}}$  这两个方面所决定. 所以总的退相干时间可以写作<sup>[2]</sup>

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_2^{\text{inh}}}, \quad (3)$$

其中  $T_2^{\text{inh}}$  在较强磁场环境中与磁场强度  $B$  的关系如下:

$$\frac{1}{T_2^{\text{inh}}(B)} = \frac{1}{T_2^{\text{inh}}(0)} + \frac{\Delta g_{\text{exc}} \mu_B B}{\hbar}, \quad (4)$$

这里  $\Delta g_{\text{exc}}$  为抽运光激发后自旋系综激子  $g_{\text{exc}}$  的展宽. 结合方程 (3) 与方程 (4) 不难看出, 随着磁场强度的增强, 系综激子的自旋退相干时间逐渐减少. 另一方面, 由图 5(b) 中实验数据和其拟合曲线可知, 当磁场强度  $B \geq 250$  mT 时, 实验测得的  $T_2^*$  基本正比于  $1/B$ , 这一实验结果证实了上述理论推断, 即在较强磁场环境中, 非均匀退相干机理主导

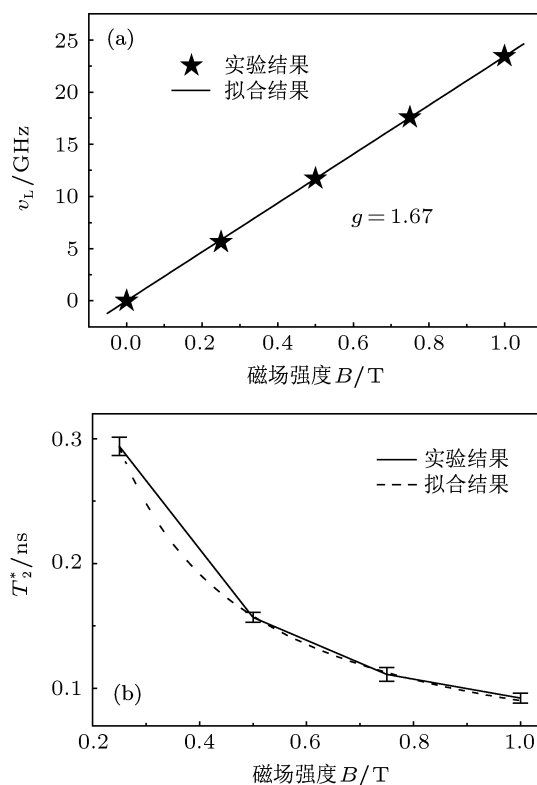


图 5 CdSe 胶体量子点激子自旋动力学与外加磁场的依赖关系 (a)  $\nu_L$ - $B$ ; (b)  $T_2^*$ - $B$

量子点激子自旋动力学.  $g_{\text{exc}}$  因子的非均匀展宽一方面来自量子点尺寸的非均匀性, 另外也与纤锌矿

结构  $g_{\text{exc}}$  因子的各向异性以及量子点的表面性质有关<sup>[11]</sup>.

## 4 结论

本文采用时间分辨法拉第旋转光谱技术研究了室温下 CdSe 胶体量子点的激子自旋相干特性. 零磁场下激子自旋退相干时间约为 102 ps, 主要受电子与核自旋之间的超精细相互作用影响. 详细研究了在外加横向磁场 ( $\geq 250$  mT) 时的量

子点激子自旋动力学. 研究结果显示: 磁场强度最小为 250 mT 时, 激子自旋退相干时间最长, 达到 294 ps; 随着磁场强度的进一步增强, 自旋退相干时间逐渐减少. 由激子自旋退相干时间与外加磁场的依赖关系中得出: 在较强磁场环境下 ( $\geq 250$  mT), CdSe 胶体量子点的激子自旋动力学受非均匀退相干机制主导, 激子自旋退相干时间随磁场的增强而逐渐减少; 同时获知了 CdSe 胶体量子点的激子有效朗德  $g$  因子.

- 
- [1] Henneberger F, Benson O 2008 *Semiconductor Quantum Bits* (Singapore: World Scientific)
- [2] Dyakonov M I 2008 *Spin Physics in Semiconductors* (Berlin: Springer-Verlag)
- [3] Jiang H L, Zhang R J, Zhou H M, Yao D Z, Xiong G G 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 017204 (in Chinese) [蒋洪良, 张荣军, 周宏明, 姚端正, 熊贵光 2011 物理学报 **60** 017204]
- [4] Meyer F, Zakharachenya B P 1984 *Optical Orientation* (Amsterdam: North-holland)
- [5] Merkulov I A, Efros A I L, Rosen M 2002 *Phys. Rev. B* **65** 205309
- [6] Khaetskii A V, Loss D, Glazman L 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 186802
- [7] Gupta J A, Awschalom D D, Peng X, Alivisatos A P 1999 *Phys. Rev. B* **59** R10421
- [8] Syperok M, Yakovlev D R, Yugova I A, Misiewicz J, Sedova I V, Sorokin S V, Toropov A A, Ivanov S V, Bayer M 2011 *Phys. Rev. B* **84** 085304
- [9] Akimov I A, Feng D H, Henneberger F 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 056602
- [10] Feng D H, Akimov I A, Henneberger F 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 036604
- [11] Gupta J A, Awschalom D D, Efros A I L, Rodina A V 2002 *Phys. Rev. B* **66** 125307
- [12] Crooker S A, Awschalom D D, Baumberg J J, Flack F, Samarth N 1997 *Phys. Rev. B* **56** 7574
- [13] Liu W K, Whitaker K M, Smith A L, Kittilstved K R, Robinson B H, Gamelin D R 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 186804
- [14] Leatherdale C A, Woo W K, Mikulec F V, Bawendi M G 2002 *J. Phys. Chem. B* **106** 7619
- [15] Dou X M, Sun B Q, Jiang D S, Ni H Q, Niu Z C 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 053524
- [16] Jiang J H, Wang Y Y, Wu M W 2008 *Phys. Rev. B* **77** 035323

# Room-temperature ultrafast spin dynamics in colloidal CdSe quantum dots\*

Li Xia<sup>1)2)</sup> Feng Dong-Hai<sup>2)†</sup> Pan Xian-Qun<sup>2)</sup> Jia Tian-Qing<sup>2)</sup> Shan Lu-Fan<sup>2)</sup>  
Deng Li<sup>2)</sup> Sun Zhen-Rong<sup>2)</sup>

1) (State Key Laboratory of High Field Laser Physics, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics,  
Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

2) (State Key Laboratory of Precision Spectroscopy, East China Normal University, Shanghai 200062, China)

(Received 16 March 2012; revised manuscript received 18 April 2012)

## Abstract

Time-resolved Faraday rotation spectroscopy is used to study the spin coherence in colloidal CdSe quantum dots at room temperature. Spin dephasing time and relevant dephasing mechanisms are analyzed in different transverse magnetic fields. The exciton spin-dephasing time is 102 ps in a zero magnetic field, which is affected by hyperfine interaction between electron and nuclear spins. In a transverse magnetic field of 250 mT, the exciton spin-dephasing time becomes 294 ps due to the fact that the presence of magnetic field makes the nuclear spin fluctuations unimportant. Further increasing the external magnetic field, the spin dephasing time becomes shorter. The magnetic field dependence of the exciton spin dynamics shows that the spin dynamics is dominated by the inhomogeneous dephasing in high magnetic fields ( $\geq 250$  mT).

**Keywords:** spin coherence, quantum dots, CdSe, time-resolved Faraday rotation spectroscopy

**PACS:** 72.25.Rb, 78.67.Hc, 78.55.Et, 78.47.J-

---

\* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2010CB923203), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10904038, 11104078, 51132004), and Shanghai Municipal Science and Technology Commission, China (Grant Nos. 10PJ1403400, 11JC1403500).

† E-mail: dhfeng@phy.ecnu.edu.cn