

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова»  
ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Смирнов Александр Михайлович

**Резонансные нелинейно-оптические явления в коллоидных  
растворах нанокристаллов**

Специальность 1.3.11 – Физика полупроводников

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени

доктора физико-математических наук

Научный консультант:

доктор физико-математических наук,  
профессор ДНЕПРОВСКИЙ В.С.

Москва - 2022

## Оглавление

ВВЕДЕНИЕ .....	7
Актуальность.....	7
Цель и задачи работы.....	11
Научная новизна работы.....	12
Теоретическая и практическая значимость работы.....	14
Методология и методы исследования.....	15
Положения, выносимые на защиту .....	16
Степень достоверности и апробация результатов .....	18
Публикации .....	19
Личный вклад автора.....	19
Структура и объём диссертации.....	19
Глава 1 ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА КВАНТОВЫХ ТОЧЕК И НАНОПЛАСТИНОК CdSe (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ).....	20
1.1 Экситонные уровни квантовых точек .....	21
1.1.1 Квантово-размерный эффект в нульмерных наноструктурах.....	21
1.1.2 Влияние тонкой структуры экситонов на оптические процессы в квантовых точках CdSe .....	24
1.1.3 Влияние свойств поверхности квантовых точек CdSe на эффективность излучательной рекомбинации.....	26
1.1.4 Взаимосвязь формирования биэкситонов и трионов с темпом Оже-рекомбинации и мерцанием фотолюминесценции в квантовых точках CdSe.....	28
1.2 Энергетическая структура экситонных уровней нанопластинок CdSe.....	33
1.2.1 Квантово-размерный эффект в нанопластинках .....	33
1.2.2 Увеличение энергии связи экситонов в нанопластинках за счёт квантово- размерного ограничения .....	37
1.2.3 Диэлектрическое усиление экситонов в нанопластинках.....	38
1.2.4 Трионы, светлые и тёмные экситоны в нанопластинках селенида кадмия.....	43
1.3 Оптические свойства несферических, легированных и гетероструктурных нанокристаллов CdSe.....	49
1.3.1 Оптические свойства наностержней и нанотетраподов.....	49
1.3.2 Гетероструктурные квантовые точки: тип локализации, оптические свойства.....	50
1.3.3 Модификация оптических свойств нанопластинок при создании гетеропереходов	55
1.3.4 Оптические свойства легированных квантовых точек и нанопластинок на основе селенида кадмия .....	58
1.4 Нелинейно-оптические свойства в полупроводниках пониженной размерности.....	65
1.4.1 Процесс заполнения экситонных состояний в квантовых точках .....	65

1.4.2 Наведённый эффект Штарка в коллоидных квантовых точках.....	68
1.4.3 Процесс заполнения фазового пространства экситонов в нанопластинках.....	70
1.4.4 Самодифракция на наведённых дифракционных решётках.....	71
1.4.5 Динамические фотонные кристаллы.....	75
1.5 Практическое применение квантовых точек и нанопластинок CdSe.....	80
Выводы к Главе 1.....	83
<b>Глава 2 НЕЛИНЕЙНАЯ МОДУЛЯЦИЯ ПОГЛОЩЕНИЯ В КВАНТОВЫХ ТОЧКАХ</b>	
<b>CdSe/ZnS и CdSe (КОЛЛОИДНЫЙ РАСТВОР).....</b>	<b>84</b>
2.1 Характеризация квантовых точек CdSe и CdSe/ZnS.....	85
2.1.1 Спектры поглощения коллоидных растворов КТ CdSe/ZnS.....	85
2.1.2 Особенности спектров фотолюминесценции и спектров возбуждения фотолюминесценции гетероструктурных КТ CdSe/ZnS.....	87
2.1.3 Распределение исследуемых образцов КТ CdSe/ZnS по размерам.....	92
2.2 Нелинейная модуляция поглощения коллоидных растворов квантовых точек CdSe/ZnS при стационарном однофотонном возбуждении экситонов.....	94
2.2.1 Экспериментальная методика накачки и зондирования.....	94
2.2.2 Конкуренция эффектов заполнения состояний и штарковского и температурного длинноволнового сдвига в КТ CdSe/ZnS.....	98
2.3 Насыщение поглощения и синий сдвиг спектров дифференциального пропускания при резонансном и нерезонансном возбуждении экситонов в коллоидных КТ CdSe.....	105
2.3.1 Спектры поглощения и фотолюминесценции коллоидных растворов КТ CdSe.....	105
2.3.2 Спектры дифференциального пропускания коллоидных растворов КТ CdSe.....	106
Основные результаты Главы 2.....	111
<b>Глава 3 НЕЛИНЕЙНЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ</b>	
<b>НАНОПЛАСТИНОК CdSe.....</b>	<b>112</b>
3.1 Особенности нелинейного поглощения и фотолюминесценции коллоидных растворов нанопластинок CdSe.....	113
3.1.1 Экспериментальная схема измерения спектров дифференциального пропускания коллоидного раствора нанопластинок CdSe.....	114
3.1.2 Особенности спектров дифференциального пропускания коллоидного раствора нанопластинок CdSe.....	116
3.2 Нелинейное поглощение экситонов с лёгкими и тяжёлыми дырками в коллоидных нанопластинках CdSe/CdS.....	120
3.2.1 Экспериментальные образцы и описание эксперимента.....	120
3.2.2 Экспериментальные результаты и их обсуждение.....	123
3.3 Экситонное поглощение с участием фононов в коллоидных нанопластинках CdSe/CdS.....	130
3.3.1 Экспериментальные образцы и описание эксперимента.....	130

3.3.2 Экспериментальные результаты и их обсуждение.....	132
3.4 Экситон-экситонное взаимодействие и каскадная релаксация экситонов в нанопластинках CdSe.....	136
3.4.1 Экспериментальные образцы и описание эксперимента .....	137
3.4.2 Линейные и нелинейные спектры поглощения.....	138
3.4.3 Особенности спектров дифференциального пропускания коллоидных растворов нанопластинок CdSe/CdS .....	140
3.4.4 Особенности спектров фотолюминесценции коллоидных растворов нанопластинок CdSe/CdS.....	144
3.4.5 Расчёт концентрации электронов и экситонов в нанопластинках при учёте экситон-экситонного взаимодействия .....	147
3.5 Насыщение экситонного поглощения в нанопластинках CdSe/CdS при их нестационарном возбуждении.....	153
3.5.1 Экспериментальные образцы коллоидных нанопластинок .....	153
3.5.2 Метод измерения нелинейного поглощения при нестационарном возбуждении экситонов .....	154
3.5.3 Экспериментальные результаты и их обсуждение.....	156
3.6 Влияние материала оболочки нанопластинок CdSe на амплитуду изменения поглощения .....	162
3.6.1 Экспериментальные образцы коллоидных нанопластинок CdSe с оболочкой CdS/ZnS и ZnS .....	162
3.6.2 Нелинейное изменение спектров поглощения коллоидных растворов нанопластинок CdSe с оболочкой CdS/ZnS и ZnS .....	163
3.7 Влияние концентрации нанопластинок CdSe в коллоидном растворе на нелинейное изменение поглощения – переход к усилению .....	165
3.7.1 Экспериментальные образцы коллоидных нанопластинок CdSe/CdS .....	166
3.7.2 Результаты и обсуждения.....	167
Основные результаты Главы 3 .....	170
Глава 4 УПРАВЛЕНИЕ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЕЙ В БЛИЖНЕЙ ИК ОБЛАСТИ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ НАНОКРИСТАЛЛОВ CdSe, ЛЕГИРОВАННЫХ МЕДЬЮ, И НАНОТЕТРАПОДОВ CdTe/CdSe .....	171
4.1 Особенности фотолюминесценции и нелинейного поглощения слаболегированных медью нанотетраподов CdSe .....	172
4.1.1 Легированные медью нанокристаллы CdSe .....	172
4.1.2 Спектры фотолюминесценции коллоидных растворов слаболегированных нанотетраподов CdSe .....	175
4.1.3 Спектры дифференциального пропускания коллоидных растворов слаболегированных нанотетраподов CdSe.....	179
4.2 Тушение примесной фотолюминесценции и формирование индуцированного поглощения в высоколегированных медью нанотетраподах CdSe.....	182

4.2.1 Описание исследуемых нанокристаллов CdSe с высоким уровнем легирования медью .....	182
4.2.2 Тушение фотолюминесценции коллоидных растворов нанотетраподов CdSe с высокой степенью легирования медью .....	185
4.2.3 Спектры дифференциального пропускания коллоидных растворов высоколегированных нанотетраподов CdSe .....	188
4.3 Синий сдвиг фотолюминесценции в нанотетраподах CdTe/CdSe .....	192
4.3.1 Синтез коллоидных нанотетраподов CdTe/CdSe и описание эксперимента.....	193
4.3.2 Особенности спектров фотолюминесценции коллоидных растворов нанотетраподов CdTe/CdS.....	195
4.3.3 Перестраиваемый синий сдвиг фотолюминесценции в нанотетраподах CdTe/CdSe .....	200
4.3.4 Формирование нелинейно-оптического отклика от компонент гетероструктурных нанотетраподов CdTe/CdSe.....	203
Основные результаты Главы 4 .....	206
Глава 5 ПРОЦЕССЫ САМОДИФРАКЦИИ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ В КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРАХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdSe/ZnS .....	208
5.1 Самодифракция лазерного излучения при резонансном однофотонном возбуждении экситонов в квантовых точках CdSe/ZnS.....	208
5.1.1 Описание эксперимента .....	208
5.1.2 Самодифракция на наведённой дифракционной решётке: особенности и обоснование.....	210
5.1.3 Самодифракция лазерного луча на наведённой диафрагме в коллоидном растворе квантовых точек CdSe/ZnS.....	214
5.1.4 Зависимость пропускания коллоидных растворов квантовых точек CdSe/ZnS от энергии возбуждающих импульсов.....	217
5.1.5 Самодифракция одиночных пикосекундных лазерных импульсов на наведённой диафрагме в растворе квантовых точек CdSe/ZnS.....	220
5.2 Двухфотонно возбуждённая дифракционная решётка: самодифракция и нелинейно-оптические свойства коллоидных квантовых точек CdSe/ZnS.....	224
5.2.1 Описание эксперимента .....	224
5.2.2 Особенности самодифракции на наведённой дифракционной решётке в коллоидных квантовых точках CdSe/ZnS при возбуждении пикосекундными импульсами лазера ...	226
5.3 Вырожденное четырёхволновое смешение в геометрии на отражение в растворе квантовых точек CdSe/ZnS при резонансном возбуждении экситонов.....	230
5.4 Измерение длительности пикосекундных лазерных импульсов при создании наведённой дифракционной решётки в растворе квантовых точек.....	235
5.5 Кинетика релаксации возбуждённых экситонов в коллоидных квантовых точках CdSe/ZnS .....	236
Основные результаты Главы 5 .....	239

Глава 6 ФОРМИРОВАНИЕ ДИНАМИЧЕСКИХ ФОТОННЫХ КРИСТАЛЛОВ В КОЛЛОИДНОМ РАСТВОРЕ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdSe/ZnS.....	240
6.1 Динамический одномерный фотонный кристалл в коллоидном растворе квантовых точек CdSe/ZnS: самодифракция и стоп-зона.....	240
6.1.1 Описание эксперимента .....	241
6.1.2 Экспериментальные результаты и их обсуждение.....	242
6.1.3 Стоп-зона одномерного динамического фотонного кристалла .....	247
6.2 Взаимодействие трёх пикосекундных лазерных импульсов в коллоидном растворе квантовых точек CdSe/ZnS .....	251
6.2.1 Схема экспериментальной установки.....	252
6.2.2 Самодифракция на двумерном динамическом фотонном кристалле, сформированном в коллоидном растворе квантовых точек CdSe/ZnS .....	255
6.3 Динамический трёхмерный фотонный кристалл в растворе коллоидных квантовых точек: формирование, анализ структуры и переключение размерности .....	261
6.3.1 Схема экспериментальной установки формирования динамического трёхмерного фотонного кристалла.....	261
6.3.2 Самодифракция на трёхмерном динамическом фотонном кристалле в коллоидных квантовых точках CdSe/ZnS.....	263
Основные результаты Главы 6 .....	268
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	269
Список сокращений.....	272
Список публикаций автора по теме диссертационной работы.....	273
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....	277

## **ВВЕДЕНИЕ**

### **Актуальность**

На протяжении последних нескольких десятилетий особое внимание ученых, работающих по направлению физики полупроводников, уделяется структурам пониженной размерности. Этому способствует непрерывное развитие и совершенствование способов выращивания нанокристаллов, которые позволяют создавать как однофазные, так и гетероструктурные нанокристаллы с контролируемыми параметрами кристаллической решётки, морфологией и размером, и, как следствие, с управляемыми оптическими и электронными свойствами. Квантово-размерные полупроводниковые кристаллы характеризуются пространственным ограничением движения носителей заряда, что определяет значительную модификацию их энергетического спектра от исходного спектра объёмного полупроводника. Контролируя размер и размерность нанокристаллов, возможно создавать объекты с заданной эффективной шириной запрещённой зоны, с управляемым дискретным оптическим спектром. ещё одним определяющим отличием квантово-размерных полупроводниковых кристаллов выделяется существенно большая сила осциллятора и энергия связи экситонов, чем в объёмных полупроводниках. Данная особенность нанокристаллов открывает новые возможности для проектирования оптоэлектронных приборов, принцип действия которых определяется экситонными процессами.

Полупроводниковая нанофотоника занимает одно из приоритетных и перспективных направлений в развитии современной науки и технологии. Исследование свойств полупроводниковых квантовых точек (КТ) продолжается с 1980-ых годов. Стремительный рост числа публикаций, посвящённых физике КТ, начался с выходом первой экспериментальной работы, описывающей оптические свойства нанокристаллов  $\text{CuCl}$  в стеклянной матрице [1, 2], а двумя годами позже – теоретических работ, объясняющих ряд важнейших фундаментальных свойств полупроводниковых нанокристаллов [3-5]. Позже были синтезированы и исследованы коллоидные растворы микрокристаллов и КТ [6, 7]. Теоретическая база, раскрывающая основные свойства нанокристаллов, была сформулирована в течение десяти лет, но исследования, направленные на изучение новых особенностей оптических, нелинейно-оптических и электрооптических процессов в КТ, продолжают до настоящего времени. Определение величин оптических нелинейностей и фундаментальных свойств новых наноструктур является ключевым фактором для использования их преимуществ при создании и улучшении характеристик широкого круга оптоэлектронных устройств, таких, как солнечные батареи, сверхчувствительные сенсоры, дисплеи, лазерные системы и компоненты, системы освещения, биосенсоры, широкополосные

оптические телекоммуникационные системы, оптические переключатели, оптические ограничители и т.д. Внедрение новых наноструктур в технологию создания оптоэлектронных устройств для повышения их эффективности станет возможным благодаря точному и детальному пониманию физических процессов, протекающих в них.

Поиск новых низкоразмерных систем, в которых возможно управление оптическими и электронными свойствами путём воздействия оптическими методами в непрерывном и импульсном режимах при комнатных температурах, является одной из приоритетных задач. Помимо КТ, особый интерес для исследователей представляет сравнительно новый тип наночастиц – полупроводниковые коллоидные легированные нанокристаллы, нанокристаллы в виде тетраподов [8] и нанокристаллы планарной геометрии (нанопластинки) [9]. Эти наносистемы отличаются возможностью перестройки оптических резонансов, высокой энергией связи экситонов, при этом линии экситонных резонансов достаточно узкие, а также возможностью эффективной перекачки энергии между резонансами. Было показано, что фотолюминесценция (ФЛ) тетраподных нанокристаллов может эффективно управляться легированием ионами серебра, марганца, меди и др. Легирующие атомы приводят к образованию дополнительных энергетических состояний в запрещённой зоне и, как следствие, модифицируют процессы релаксации в нанокристаллах. Гетероструктуры на основе нанотетраподов из различных материалов относятся к числу наиболее интересных систем из-за возможности образования долгоживущих фотоиндуцированных разделенных зарядов внутри наноструктуры, что весьма перспективно для фотоэлектрических применений. В квази-двумерных нанокристаллах с толщиной в несколько (3-9) атомных монослоёв и поперечными размерами 10-200 нм осуществим эффект размерного квантования в одном выделенном направлении. Такие нанокристаллы впервые были синтезированы в 2008 году [9]. К данному моменту бурно растёт количество работ, посвящённых изучению коллоидных нанопластинок, а благодаря отличию эффекта размерного квантования от изученных эффектов в КТ эти объекты представляют большое значение для разработки оптоэлектронных устройств и сенсоров нового поколения. В качестве определяющих отличий оптических свойств нанопластинок от свойств КТ можно выделить их следующие особенности: узкую полосу люминесценции, обусловленную межзонным переходом; малое энергетическое расщепление между «светлым» и «тёмным» экситонными состояниями; величина стоксового сдвига составляет единицы мЭВ, в то время как для КТ это значение составляет сотни мЭВ; времена затухания люминесценции составляют около 2 нс (для нанопластинок, как для квантовых ям, допустим непрерывный спектр энергий, т.е. возможна быстрая потеря энергии, в то время как для КТ частицы могут терять энергию только через ограниченный набор



дискретных уровней). Это говорит в пользу более высокой квантовой эффективности ФЛ и может быть применено при создании источников света, лазеров, солнечных элементов, сенсоров на наноструктурах такого типа. Немаловажным фактором возрастающего интереса ученых к свойствам нанопластинок является гораздо менее трудозатратный способ их производства из химического раствора по сравнению с методами выращивания квантовых ям.

В качестве исследуемых наносистем были использованы коллоидные полупроводниковые наноструктуры на основе селенида кадмия (CdSe): нанопластинки – квази-двумерные полупроводниковые нанокристаллы и нульмерные структуры (квантовые точки – КТ), сферические и в форме тетраподов. Электронные и оптические свойства нанопластинок и КТ демонстрируют ряд новых интересных эффектов, однако, все ещё не являются достаточно изученными. В частности, отдельного тщательного анализа требует вопрос о влиянии процесса заполнения состояний в КТ и фазового пространства в нанопластинках, экситон-фононного и экситон-экситонного взаимодействия на их оптические и электронные свойства. Новые исследования позволили проанализировать природу нелинейно-оптических эффектов в полупроводниковых наноструктурах, выявить особенности нестационарных переходных процессов, происходящих под внешним воздействием, исследовать возможности создания активных элементов для компонентной базы, используемой для квантовых вычислений, обработки и хранения информации, оптической фильтрации и нестационарной перекачки энергии. Решение конкретных задач, сформулированных в диссертации, может стать основой для создания базовых элементов для решения задач квантовой коммуникации и квантовой обработки информации. С их помощью возможно создание новых типов приборов современной наноэлектроники и спинтроники: сверхбыстрых зарядовых переключателей, устройств динамической памяти, микросенсоров и излучателей, генерирующих сверхкороткие импульсы, а также оптических фильтров.

Актуальность и новизна поставленных задач обусловлена тем, что предлагаемые методы исследования нелинейно-оптических свойств новых полупроводниковых наноструктур на основе селенида кадмия позволили выявлять новые черты фундаментальных физических процессов в них. Разработанные новые методы спектроскопии наносистем позволили экспериментально определить величины оптических нелинейностей с высокой точностью и изучить фундаментальные основы нелинейных оптических процессов, происходящих в коллоидных наноструктурах. Достигнутые цели исследований необходимы для использования преимуществ наноструктур при создании и повышении эффективности современных оптоэлектронных устройств на их основе, в том числе для внедрения

исследуемых наноструктур в приборы модуляции, генерации, передачи и детектирования электромагнитного излучения.

Одним из критериев эффективности и чувствительности нелинейно-оптических устройств являются значения нелинейного изменения поглощения и/или преломления в исследуемых наноструктурах. Значение нелинейности резко возрастает при резонансном или окологрезонансном возбуждении экситонных переходов. В полупроводниковых КТ с регулируемым экситонным спектром основными эффектами, ответственными за нелинейное изменение поглощения и преломления как правило выделяют эффект заполнения состояний и штарковский сдвиг экситонных переходов [10-13]. При этом в объёмных полупроводниках нелинейное изменение комплексной диэлектрической проницаемости может определяться целым рядом процессов, такими как заполнение доньев зон, перенормировка ширины запрещённой зоны, образование электронно-дырочной плазмы, экранировка экситонов и др. Систематизированный подход к изучению наноструктур разной размерности и формы, а также сравнительный анализ результатов фундаментальных физических процессов, приводящих к нелинейной модуляции преломления и поглощения, позволил определить оптимальные и наиболее эффективные, с точки зрения нелинейно-оптического отклика, наноструктуры для их внедрения в технологию создания конкретных классов оптоэлектронных устройств.

Кроме этого, экспериментальная составляющая работы направлена на ранее не исследованную область нелинейной оптики: создание динамических структур с перестраиваемыми оптическими свойствами на основе полупроводниковых наноструктур в коллоидных растворах. Формируемые динамические фотонные кристаллы (ДФК) в коллоидных растворах полупроводниковых наноструктур обладают существенно отличными оптическими и нелинейно-оптическими свойствами по сравнению с традиционно создаваемыми статическими фотонными кристаллами. Преимущественные отличия динамических брэгговских решёток, созданных при интерференции коротких и ультракоротких лазерных импульсов в коллоидных растворах наноструктур, определяются кинетическими и оптическими свойствами квантово-размерных полупроводниковых наноструктур, а также обладают возможностью быстрого контролируемого изменения параметров получаемых метаструктур в реальном времени. Большой интерес, направленный на изучение свойств ДФК, обусловлен как возможностью их использования для изучения нестационарных процессов в коллоидных нанокристаллах, так и созданием оптоэлектронных устройств, основанных на их нелинейно-оптических свойствах. Формирование ДФК в коллоидных растворах КТ позволит изменять глубину модуляции показателя преломления, что открывает новые возможности для создания быстро переключаемых фильтров и

интерференционных зеркал с эффективностью 10–99,9% и шириной динамической стоп-зоны 0,001–1 нм.

В связи с этим, данная диссертационная работа направлена на решение актуальных задач современной физики полупроводников: экспериментальное и теоретическое исследование фундаментальных особенностей оптических и электронных свойств, а также переходных процессов, обусловленных наличием экситонов и взаимодействием между ними, в полупроводниковых наноструктурах при наличии взаимодействия с внешним полем (ультракороткими лазерными импульсами). Решение поставленной задачи представляется важным с точки зрения применения полупроводниковых наноструктур в таких областях как оптоэлектроника, биомедицина, солнечная энергетика и др. В основу исследований в рамках диссертационной работы положено изучение особенностей возбуждения, релаксации и взаимодействия экситонов в коллоидных полупроводниковых наноструктурах CdSe, а также влияние данных процессов на оптические и электронные свойства наноструктур. Кроме этого, исследовано влияние формы, размера и размерности полупроводниковых наноструктур на величину и характер оптических нелинейностей при резонансном возбуждении экситонов.

### **Цель и задачи работы**

Цель работы состояла в выявлении фундаментальных физических процессов, определяющих нелинейные оптические свойства коллоидных растворов полупроводниковых нанокристаллов при их взаимодействии с лазерным излучением, и их роли в формировании динамических фотонных кристаллов.

В рамках поставленной цели сформулированы следующие задачи:

1. Установить нелинейные оптические эффекты, влияющие на модуляцию поглощения коллоидных растворов КТ CdSe/ZnS и CdSe при резонансном однофотонном возбуждении основного экситонного перехода наносекундными лазерными импульсами.

2. Выявить степень влияния процессов заполнения фазового пространства экситонов, экситон-экситонного и экситон-фононного взаимодействий, а также процессов перекачки энергии между экситонными состояниями на нелинейную модуляцию поглощения коллоидных растворов нанопластинок CdSe в зависимости от типа и толщины оболочки, концентрации нанопластинок в растворе и отстройки от резонанса при однофотонном возбуждении экситонов короткими и ультракороткими лазерными импульсами.

3. Установить особенности фотолюминесценции и нелинейно-оптического отклика коллоидных растворов легированных нанотетрапедов CdSe и гетероструктурных нанотетрапедов CdTe/CdSe при варьировании степени легирования и интенсивности однофотонного возбуждения экситонных переходов наносекундными лазерными импульсами.

4. Определить особенности самодифракции лазерных импульсов на наведённой диафрагме и двух лазерных импульсов на наведённой одномерной динамической дифракционной решётке (ДР) при одно- и двухфотонном резонансном возбуждении экситонных переходов в коллоидных растворах нанокристаллов, а также выявить нелинейно-оптические эффекты, приводящие к модуляции показателей преломления и поглощения коллоидных растворов.

5. Создать взаимодействующими лазерными импульсами одномерные, двумерные и трёхмерные динамические фотонные кристаллы с заданными оптическими параметрами при однофотонном возбуждении экситонов в коллоидных растворах нанокристаллов. Выявить нелинейные оптические процессы, определяющие формирование фотонных кристаллов, и установить особенности распространения лазерного излучения в созданных структурах.

### **Научная новизна работы**

1. Выявлено, что модуляция экситонного поглощения с насыщением в коллоидных КТ CdSe/ZnS и CdSe обуславливается процессом заполнения состояний, сопровождаемым экситон-фононным взаимодействием, поглощением возбужденными носителями и низкочастотным штарковским сдвигом, вклад которых определяется интенсивностью возбуждающих наносекундных импульсов в диапазоне  $0,3 \div 10 \text{ МВт/см}^2$  и смещением длины волны накачки в пределах линии неоднородно уширенного экситонного резонанса  $1S_{h3/2} - 1S_e$ .

2. Определено влияние экситон-экситонного взаимодействия, обмена энергией между экситонами с лёгкими и тяжёлыми дырками, а также экситон-фононного взаимодействия при заполнении фазового пространства экситонов в нанопластинках CdSe/CdS в случае стационарного и нестационарного однофотонного возбуждения экситонов. Установлена связь нелинейной модуляции поглощения экситонных переходов в нанопластинках CdSe, в том числе переход от режима ограничения поглощения к режиму оптического усиления, в зависимости от материала оболочки (CdS, ZnS и CdS/ZnS) и от концентрации нанопластинок

в коллоидном растворе при однофотонном возбуждении экситонов наносекундными импульсами.

3. Определено, что рост концентрации введённых ионов меди в коллоидные нанотетраподы CdSe приводит к увеличению темпа роста и интенсивности насыщения примесной ФЛ с одновременным уменьшением интенсивности экситонной ФЛ при резонансном возбуждении экситонов. В высоколегированных медью нанокристаллах CdSe обнаружено уменьшение интенсивности примесной ФЛ и модуляции экситонного поглощения ввиду роста безызлучательной потери энергии, связанной с концентрационным механизмом тушения ФЛ.

4. В гетероструктурных нанотетраподах CdTe/CdSe выявлен зависящий от интенсивности накачки коротковолновый сдвиг линии ФЛ на непрямом оптическом переходе. Данный сдвиг, достигающий значения 0,13 эВ при возбуждении экситонов наносекундными импульсами с интенсивностью до  $14 \text{ МВт/см}^2$ , объяснён ростом радиуса экситонов в процессе заполнения экситонных состояний.

5. Обнаружена и объяснена самодифракция двух ультракоротких лазерных импульсов на сформированной ими нестационарной дифракционной решётке при однофотонном резонансном возбуждении экситонов в коллоидных растворах КТ CdSe/ZnS, сопровождаемая самодифракцией на наведённом канале прозрачности. Особенности процессов самовоздействия в сильнопоглощающих коллоидных растворах КТ определяются сосуществующими и конкурирующими эффектом заполнения состояний и длинноволновым штарковским сдвигом экситонного поглощения и зависят от интенсивности однофотонного возбуждения экситонов. Формирование новых лучей объясняется как самодифракцией входных лучей на индуцированной одномерной дифракционной решётке, так и вырожденным четырёхволновым смешением в прямой и обратной геометрии.

6. Установлена и объяснена зависимость эффективности процесса самодифракции на наведённой в коллоидном растворе КТ CdSe/ZnS дифракционной решётке от смещения суммарной энергии двух фотонов возбуждающего лазерного излучения от резонансной частоты основного экситонного перехода. Выявлено, что характер степенной зависимости интенсивности самодифрагированных импульсов от интенсивности возбуждающих импульсов определяется образованием не только фазовой, но и наведённой амплитудной дифракционной решётки в результате процесса четырёхволнового взаимодействия. Величина кубической нелинейной восприимчивости  $\chi^{(3)}$  зависит от интенсивности возбуждения из-за штарковского сдвига спектра экситонного поглощения

7. Предложен и реализован метод формирования одномерных, двумерных и трёхмерных перестраиваемых динамических фотонных кристаллов с помощью двух, трёх и четырёх взаимодействующих ультракоротких лазерных импульсов, соответственно, при возбуждении экситонов в коллоидном растворе полупроводниковых нанокристаллов. Микропериодическая динамическая структура формируется ввиду нелинейного изменения показателей преломления и поглощения коллоидного раствора нанокристаллов при возбуждении в области неоднородно уширенной линии основного экситонного перехода. Выявлена возможность использования динамических фотонных кристаллов с перестраиваемыми стоп-зонами в качестве узкополосных динамических интерференционных фильтров.

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

В работе выявлены свойства нелинейного поглощения коллоидных нанокристаллов CdSe, в зависимости от их размерности, размера, формы, наличия оболочки и легирования при стационарном и нестационарном возбуждении неравновесных носителей заряда лазерным излучением. Полученные результаты могут быть использованы при создании современных компонентов оптоэлектроники, в том числе, активных лазерных сред, модуляторов добротности, солнечных батарей, светодиодов, биосенсоров и др. Так, например, резонансное уменьшение экситонного поглощения в полупроводниковых КТ и нанопластинках может быть применено при конструировании детекторов интенсивности света, оптических модуляторов и переключателей, а определение особенностей интенсивности ФЛ нанокристаллов с различной степенью легирования и при варьировании интенсивности возбуждения экситонов позволят повысить эффективность солнечных концентраторов.

Создание ДФК в нелинейно-оптических средах с наличием резонансов открывает возможности для эффективного управления светом. В ДФК свойства кристалла модулируются, в течение нахождения фотонного импульса внутри кристалла. Небольшая нелинейная модуляция показателя преломления, необходимая для формирования ДФК, достижима с использованием современной лазерной техники, что позволит в будущем преобразовывать длины волны света с помощью динамической настройки показателя преломления и настраиваемого оптического отклика ФК. Таким образом, развитие физики ДФК может обеспечить единую платформу для решения различных задач обработки, передачи и модуляции оптической информации в будущем.

## Методология и методы исследования

Существенный прогресс в технологии создания полупроводниковых наноструктур с контролируемыми параметрами, в первую очередь, энергетическим спектром, а также развитые новые методы лазерной спектроскопии, позволили изучить как новые физические явления, так и особенности известных процессов в полупроводниковых наноструктурах. Разработанные новые методы накачки и зондирования при стационарном и нестационарном режимах возбуждения экситонов в наноструктурах позволили точно экспериментально определить величины нелинейностей и изучить особенности нелинейно-оптических процессов. Для изучения свойств поглощающих и прозрачных наноструктур применялись следующие экспериментальные методы.

1. Метод накачки и зондирования: накачка лазерами с пассивной синхронизацией мод, и активной модуляцией добротности, и их гармониками; зондирование импульсами пикосекундного континуума и люминесценции специальных красителей. Для установления особенностей спектров пропускания ДФК, образованных в коллоидных нанокристаллах, было проведено зондирование данных нестационарных структур пикосекундным континуумом, создаваемым лазерным излучением, прошедшим через тяжёлую воду.

2. Метод самодифракции на наведённой лазерными лучами одномерной амплитудно-фазовой дифракционной решётке (ДР). Метод наведённых ДР успешно используется с 1970-х годов в качестве нелинейно-оптического метода, основанного на сильной связи между электрическими и оптическими свойствами полупроводниковых материалов, и открывает возможность для установления особенностей неравновесных электронных процессов. При взаимодействии двух мощных лазерных лучей, пересекающихся в нелинейной среде, за счёт периодического пространственного изменения диэлектрической проницаемости в поле наведённой стоячей волны может образоваться одномерная динамическая ДР, на которой становится возможным самодифракция лучей создавших ее, а так же брэгговская дифракция на заданной длине волны. При резонансном одно- и двухфотонном возбуждении экситонов в нанокристаллах мощными импульсами второй (2,33 эВ) и основной (1,165 эВ) гармониками  $Nd^{3+}:YAG$  -лазера, работающего в режиме пассивной синхронизации мод, в среде образуется смешанная амплитудно-фазовая ДР, ввиду возможного изменения как нелинейного поглощения, так и нелинейного показателя преломления. Причём, вклад от амплитудной и фазовой составляющих значительно зависит от интенсивности возбуждающих импульсов и определяется тем, какие нелинейные процессы будут доминировать при данных значениях интенсивности. Кроме этого, в работе использовался метод вырожденного четырёхволнового

взаимодействия (ВЧВВ) при однофотонном и двухфотонном возбуждении экситонов в коллоидных растворах КТ CdSe/ZnS в геометрии на прохождение и отражение.

3. Разработанный метод формирования резонансного одномерного, двумерного и трёхмерного ДФК в коллоидных растворах наночастиц: при взаимодействии двух, трёх или четырёх электромагнитных волн, пересекающихся в нелинейно-оптической среде, из-за пространственной периодической модуляции диэлектрической проницаемости в наведённом световом интерференционном поле может образоваться одномерный, двумерный или трёхмерный ДФК, соответственно, на которых возможна самодифракция лучей, создавших его, а также брэгговская дифракция. Существенное внимание уделено компьютерному моделированию и расчётам, позволяющим предсказать и объяснить результаты экспериментальных исследований – моделирование ДФК в зависимости от энергии (частоты) фотонов, от модуляции показателя преломления, от взаимной ориентации поляризации взаимодействующих волн, периодичности и топологии фотонного кристалла.

### **Положения, выносимые на защиту**

1. Модуляция экситонного поглощения с насыщением в коллоидных КТ CdSe/ZnS и CdSe определяется процессом заполнения состояний, сопровождаемым экситон-фононным взаимодействием, поглощением возбужденными носителями и низкочастотным штарковским сдвигом, вклад которых существенно зависит от интенсивности возбуждающих наносекундных импульсов в диапазоне  $0,3 \div 10$  МВт/см<sup>2</sup> и смещения длины волны накачки в пределах линии неоднородно уширенного экситонного перехода  $1S_{h3/2} - 1S_e$ .

2. Основными эффектами, приводящими к нелинейной модуляции поглощения коллоидных растворов нанопластинок при однофотонном возбуждении, выступают процесс заполнения фазового пространства экситонов, экситон-фононное взаимодействие и обмен энергией между экситонами с тяжёлыми и лёгкими дырками. Экситон-экситонное взаимодействие ограничивает амплитуду модуляции поглощения ввиду ускоренной релаксации экситонов.

3. Модуляция экситонного поглощения и интенсивность насыщения примесной ФЛ в коллоидных растворах нанотетраподов CdSe определяются степенью их легирования. При однофотонном возбуждении экситонов в диапазоне интенсивностей от  $0,1$  кВт/см<sup>2</sup> до  $11$  МВт/см<sup>2</sup> интенсивность примесной ФЛ коллоидных растворов нанотетраподов CdSe возрастает с увеличением числа легирующих атомов до достижения их количества, при



котором начинает доминировать концентрационный механизм тушения ФЛ, кроме этого влекущий уменьшение модуляции экситонного поглощения.

4. Управление спектром ФЛ гетероструктурных нанотетраподов реализуется увеличением интенсивности возбуждения экситонов. Зависящий от интенсивности накачки коротковолновый сдвиг линии ФЛ, связанной с непрямым оптическим переходом в нанотетраподах CdTe/CdSe, достигает значения 0,13 эВ при стационарном возбуждении экситонов наносекундными импульсами с интенсивностью до 14 МВт/см<sup>2</sup> и объясняется ростом радиуса экситонов в процессе заполнения экситонных состояний. Излучательная рекомбинация на прямых экситонных переходах в компонентах нанотетраподов CdTe/CdSe становится существенной при интенсивности возбуждения, превышающей интенсивность насыщения поглощения непрямого экситонного перехода.

5. Самодифракция ультракоротких лазерных импульсов на нестационарной дифракционной решётке в сильнопоглощающих коллоидных растворах нанокристаллов сопровождается самодифракцией типа Френеля на наведённом канале прозрачности и определяется модуляцией показателей поглощения и преломления при однофотонном возбуждении экситонов.

6. Смещение суммарной энергии двух фотонов от энергии экситонного перехода определяет эффективность самодифракции на нестационарной дифракционной решётке в коллоидных растворах КТ. Характер степенной зависимости интенсивности самодифрагированных импульсов от интенсивности возбуждающих импульсов определяется образованием не только фазовой, но и наведённой амплитудной дифракционной решётки в результате процесса четырёхволнового взаимодействия. Величина кубической нелинейной восприимчивости  $\chi^{(3)}$  зависит от интенсивности возбуждения из-за штарковского сдвига спектра экситонного поглощения.

7. Разработанный метод, основанный на формировании периодической модуляции показателя преломления и поглощения при возбуждении экситонного перехода  $1S_{h3/2} - 1S_e$  в коллоидном растворе КТ пикосекундными лазерными импульсами, позволяет создавать одномерные, двумерные и трёхмерные перестраиваемые динамические фотонные кристаллы при помощи двух, трёх и четырёх взаимодействующих некопланарных лазерных лучей, соответственно. РазмерностьДФК может переключаться изменением количества, геометрии и поляризации взаимодействующих волн.ДФК с перестраиваемыми стоп-зонами могут быть использованы в качестве динамических узкополосных интерференционных фильтров.

## Степень достоверности и апробация результатов

Надежность и достоверность представленных результатов обоснована применением современных и проверенных экспериментальных техник, корректной формулировкой цели и задач, а также согласованностью с используемыми теоретическими моделями. Воспроизводимость, надежность и теоретическая обоснованность достигнутых результатов диссертационной работы закрепляются соответствием с экспериментальными данными других научных групп, а также проведёнными прямыми экспериментальными измерениями. Основные результаты опубликованы в ведущих авторитетных иностранных и российских изданиях, обширно представлены и доложены на профильных научных симпозиумах, школах и конференциях. Результаты диссертационной работы являются достоверными, последовательно обоснованными, соответствующими и во много превосходящими актуальный уровень научных достижений физики нелинейных процессов в полупроводниковых наноструктурах. Представленные к защите положения достигнуты впервые и открывают новую область исследований.

Результаты работы представлены и обсуждены на международных и российских конференциях: «International Symposium Nanostructures: Physics and Technology» (Минск, Беларусь – 2020, 2018, Санкт-Петербург – 2017, 2016, 2015, 2014, 2013, Нижний Новгород – 2012, Екатеринбург – 2011); «SPIE Optics and Optoelectronics» (Чешская Республика, Прага – 2013, 2015, 2017, 2019, 2021); «Российская конференция по физике полупроводников» (Санкт-Петербург – 2013, Звенигород – 2015, Екатеринбург – 2017, Новосибирск – 2019); «SPIE Photonics Europe» (Бельгия, Брюссель – 2014, 2016, Франция, Страсбург – 2018, 2020); «International Conference Nonlinear Optics and Excitation Kinetics in Semiconductors» (Германия, Дортмунд – 2016, Германия, Мюнстер – 2020); «International Conference on Quantum Dots» (Италия, Пиза – 2014, Германия Мюнхен – 2020); «Всероссийская молодежная конференция по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике», (Санкт-Петербург – 2018, 2019, 2020); «International Conference on Optics of Excitons in Confined Systems» (Россия, Санкт-Петербург – 2019, Германия, Дортмунд – 2021); XXVI Международный симпозиум «Нанофизика и наноэлектроника» (Россия, Нижний Новгород – 2022), XX Международная школа-конференция «Проблемы физики твёрдого тела и высоких давлений» (Россия, Буревестник – 2021), «International Conference on Metamaterials and Nanophotonics» (METANANO-2017, Russia, Vladivostok, METANANO-2021, Georgia, Tbilisi), «The 1st MIFP March Meeting» (Италия, Рим – 2011), научная конференция «Ломоносовские чтения. Секция Физика» (Москва, 2012, 2015), «International Conference on Coherent and Nonlinear Optics/International Conference on Lasers, Applications and Technologies» (Россия,

Москва – 2013), Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов. Секция Физика» (Москва – 2012); «Week of Doctoral Students 21» (Чешская Республика, Прага – 2012).

### **Публикации**

Основные результаты диссертации представлены в 42 публикациях, в том числе в 38 в журналах, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus (9 из них в российских журналах из перечня ВАК), 2 авторских свидетельства на ПО. Помимо этого, опубликовано ещё 2 работы: диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук и учебное пособие для специального физического практикума. Полный список работ по теме диссертационной работы представлен в конце диссертации.

### **Личный вклад автора**

Личный вклад автора заключался в постановке целей и задач работы, в разработке и совершенствовании экспериментальных подходов исследований, непосредственном проведении и руководстве проведения экспериментов, обработке и интерпретации достигнутых результатов, а также написании на их основе публикаций. Все результаты, представленные к защите, получены лично автором или под его непосредственным руководством.

### **Структура и объём диссертации**

Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения и списка литературы. Объём работы составляет 311 страниц, включая 139 рисунков. Список литературы включает 615 источников.

## Глава 1 ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА КВАНТОВЫХ ТОЧЕК И НАНОПЛАСТИНОК CdSe (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)

В данной главе подробно разобраны литературные данные, раскрывающие известные к данному моменту оптические, нелинейно-оптические свойства полупроводниковых нанокристаллов селенида кадмия (CdSe), подробно охарактеризован эффект размерного квантования в сферических нульмерных нанокристаллах (КТ) и квази-двумерных нанокристаллах (нанопластинках), уделено отдельное внимание влиянию легирования нанокристаллов на их оптические свойства.

Физические свойства полупроводниковых нанокристаллов определяются как природой объёмных полупроводников, так и особенностями атомных и квантово-размерных систем. Квантово-механические свойства в полупроводниковых материалах начинают проявляться при достижении размеров кристаллов сравнимых или меньших длины волны Де-Бройля носителей зарядов для конкретного полупроводника. Для КТ характерна локализация электронов и дырок во всех трёх направлениях, что приводит к появлению дискретных уровней. Количество атомов, характерное для КТ составляет порядка  $10^2 \div 10^5$ . Радиус сферических КТ может варьироваться в пределах от 1 до 10 нм.

Совершенствование и поиск новых методов коллоидного синтеза нанокристаллов позволило создавать нанокристаллы различной формы, размера и размерности: двумерные атомарно тонкие наноллисты – нанопластинки, близкие к сферической форме КТ, вытянутые КТ – наностержни, а также КТ в виде тетраподов и мультиподов. Кроме этого, новые методы синтеза позволили создать технологию роста гетероструктурных наночастиц, которые позволяют уменьшать влияние на энергетическую структуру состояний, связанных с поверхностью и дефектами, улучшать и тонко настраивать линейные и нелинейно-оптические свойства нанокристаллов. Существенное изменение оптических, электронных и магнитных свойств нанокристаллов достигается их легированием.

## 1.1 Экситонные уровни квантовых точек

### 1.1.1 Квантово-размерный эффект в нульмерных наноструктурах

Рассматривая вышеупомянутый квантово-размерный эффект, который носит определяющее значение для оптических и электрооптических свойств полупроводниковых нанокристаллов, необходимо конкретизировать основной параметр – линейный размер кристалла должен быть сравним или уступать величине боровского радиуса носителей заряда:

$$a_B = \frac{\epsilon \hbar^2}{m_{eff} e^2}, \quad (1.1)$$

где  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость,  $m_{eff}$  – эффективная масса носителей заряда. Уменьшение размеров приводит к синему сдвигу края поглощения и переходу от непрерывного спектра объёмного полупроводника (Рисунок 1.1а) к дискретному спектру КТ (Рисунок 1.1б). Дискретный спектр энергии КТ ведёт к формированию дискретного (линейчатого) спектра поглощения (схематично изображен на Рисунке 1.1г), в отличие от непрерывного спектра поглощения объёмного полупроводника (Рисунок 1.1в). Состояния электронов и дырок в КТ обозначают аналогично атомным уровням (1S, 1P, 1D и т.д.). Такой дискретный спектр характерен для одиночных КТ, в то время как в коллоидных растворах КТ линейчатый спектр размывается ввиду значительного неоднородного уширения линий из-за дисперсии размеров КТ в растворе.

В КТ как правило определяют три типичных боровских радиуса: электрона ( $a_e$ ), дырки ( $a_h$ ) и экситона ( $a_{exc}$ ). Экситон представляет собой связанные за счёт кулоновского взаимодействия дырку и электрон, являясь водородоподобным состоянием. Необходимо выделить, что радиус экситона в КТ определяется не кулоновским взаимодействием, а размерами нанокристалла. Экситон в наноразмерных структурах обладает существенно большей энергией связи по сравнению с объёмными полупроводниками, в которых экситоны при комнатных температурах быстро распадаются. Энергия связи экситонов в КТ существенно больше тепловой энергии [14], что позволяет разрешать полосы экситонного поглощения при комнатной температуре. Ввиду малого радиуса КТ, в которых размер экситонов определяется не кулоновским притяжением электрона и дырки, а линейными размерами КТ, энергия связи и сила осциллятора экситона резко возрастают. Сильное перекрытие волновых функций (ВФ) электрона и дырки приводит к существенному росту вероятности их излучательной рекомбинации.

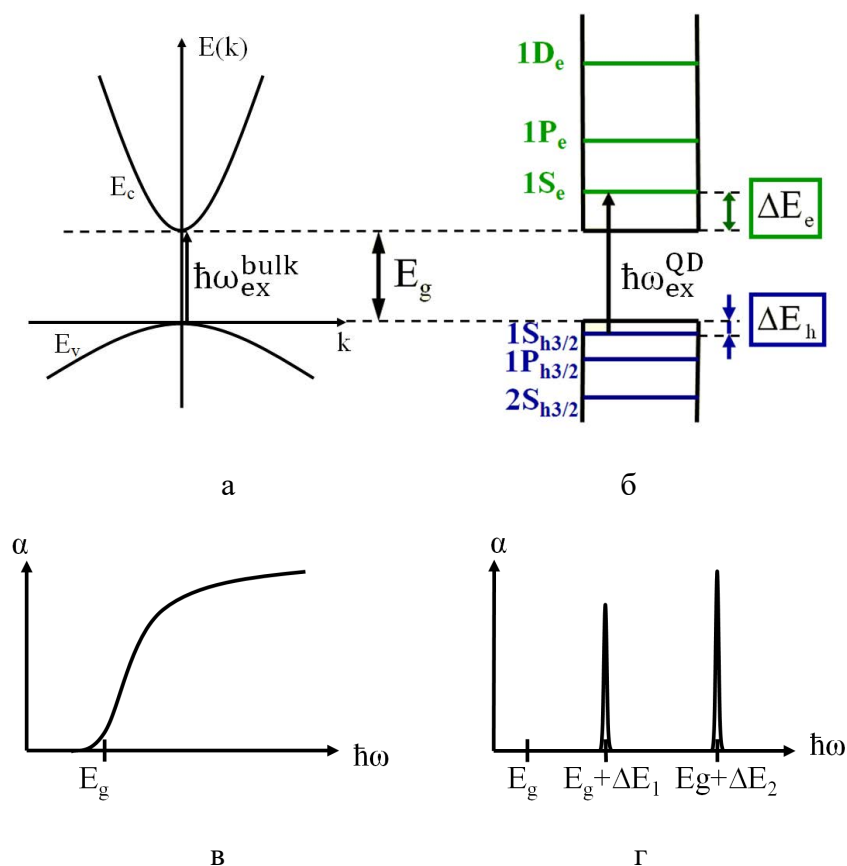


Рисунок 1.1 – а) схема энергетических зон объёмного полупроводника  $\hbar\omega_{ex}^{bulk}$  – минимальное значение энергии фотонов, требующееся для фотовозбуждения свободных электронов и дырок в объёмном полупроводнике; б) схема уровней энергии в КТ,  $\hbar\omega_{ex}^{QD}$  - минимальное значение энергии фотонов, требующееся для возбуждения экситонов в КТ; в) характерный вид спектра поглощения объёмного полупроводника; г) характерный вид спектра поглощения КТ [15]

Экспериментальное открытие [1] влияния квантово-размерного эффекта на особенности оптического поглощения в полупроводниковых КТ было подробно теоретически обосновано в статье Ал.Л. Эфроса и А.Л. Эфроса [3], в рамках модели движения носителя заряда в потенциальной яме. В модели был рассмотрен вариант трёхмерной ямы с бесконечными стенками, т.е. при обращении в ноль ВФ на поверхности КТ. Кроме этого, расчёт энергетических уровней для КТ учитывал параболичность зоны проводимости и валентной зоны. Для определённого материала и размера КТ выделяют три предельных случая: сильное квантово-размерное ограничение – радиус КТ  $a \ll a_e, a_h, a_{exc}$ ; слабое квантово-размерное ограничение –  $a_e, a_h < a < a_{exc}$ ; и промежуточный вариант, при котором только для дырки выполняется условие квантово-размерного ограничения –  $a_h < a < a_e, a_{exc}$ . При сильном квантово-размерном ограничении можно пренебречь

кулоновским взаимодействием, и межзонное поглощение обладает дискретным набором энергий:

$$\hbar\omega_{l,n} = E_g + \frac{\hbar^2}{2\mu a^2} \varphi_{l,n}, \quad (1.2)$$

где  $\hbar\omega_{l,n}$  – энергия фотона, который может быть поглощён,  $E_g$  – ширина запрещённой зоны объёмного полупроводника,  $a$  – радиус КТ,  $\mu = m_e m_h / (m_e + m_h)$  – приведённая масса электрона и дырки,  $e$  – заряд электрона,  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость полупроводниковой КТ,  $m_e$  и  $m_h$  – эффективные массы электрона и дырки ( $m_e \ll m_h$ ),  $\varphi_{l,n}$  – функция Бесселя, рассчитываемая из соотношения:  $J_{l+\frac{1}{2}}(\varphi_{l,n}) = 0$ ,  $J_{l+\frac{1}{2}}(\varphi_{l,n})$ ,  $l$  – момент количества движения,  $n$  – порядковый номер корня функции Бесселя при данном  $l$  ( $n$  и  $l$  – главное и орбитальное квантовые числа, соответственно). Размерное квантование энергии приводит к коротковолновому сдвигу края межзонного поглощения КТ в сравнении с краем поглощения объёмного полупроводника с запрещённой зоной  $E_g$  (Рисунок 1.1а,б):

$$\hbar\omega_{0,1} = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu a^2}, \quad (1.3)$$

здесь учтено значение функции Бесселя при  $l=0$  ( $\varphi_{0,n} = \pi n$ ). При этом основной электронный  $1S_e$  и дырочный уровни  $1S_h$  отстроены от дна зоны проводимости и потолка валентной зоны на величины  $\Delta E_e = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_e a^2}$  и  $\Delta E_h = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_h a^2}$ , соответственно.

С учётом правил отбора в диполь-дипольном приближении переходы между уровнями разрешены при выполнении правил отбора  $\Delta n = 0$  и  $\Delta l = 0$ . Каждый переход характеризуется вероятностью (силой осциллятора энергетического перехода), определяющей величину поглощения света на соответствующей длине волны. Переходы, запрещённые в диполь-дипольном приближении, характеризуются малой силой осциллятора, ввиду чего слабо выражены в спектрах поглощения [16].

Кулоновское взаимодействие при сильном квантово-размерном ограничении в КТ обычно принимают за малую поправку, рассчитывая её в первом порядке теории возмущений:

$$V(\vec{r}_e, \vec{r}_h) = \pm \frac{e^2}{\varepsilon |\vec{r}_e - \vec{r}_h|}, \quad (1.4)$$

где  $\vec{r}_e, \vec{r}_h$  – координаты носителей заряда (электрона и дырки, соответственно), знак « $\pm$ » определяет отталкивание или притяжение зарядов. В таком случае минимальная энергия фотона, требующаяся для возбуждения экситона в КТ, может быть записана в виде [1]:

$$\hbar\omega_{0,1} = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu a^2} + \frac{1,8e^2}{\varepsilon i n a}, \quad (1.5)$$

Таким образом, изменением размера КТ можно управлять оптическим спектром полупроводниковых нанокристаллов. В полупроводниках типа  $A_2B_6$  масса дырки превышает массу электрона (для CdSe  $m_h/m_e \approx 6$ ). Это приводит к образованию более плотно расположенных дырочных уровней в КТ CdSe по сравнению с электронными. Данная особенность определяет механизмы релаксации высокоэнергетичных электронов и дырок по дискретным уровням. Наиболее вероятный канал релаксации дырок реализуется при передаче избыточной энергии фононам, энергии которых достаточно для перехода между дырочными уровнями (например,  $E_{LO}(CdSe) = 26$  мэВ [17, 18]). Ввиду большого расстояния между электронными уровнями, особенно в КТ малого размера, релаксация электронов с высоких уровней с участием фононов маловероятна и требует участия нескольких фононов для преодоления разницы энергии между дискретными уровнями, что могло бы увеличивать время релаксации экситонов в КТ до микросекунд (эффект «бутылочного горла»). Ввиду сильного перекрытия ВФ электрона и дырки в КТ энергия от возбуждённого электрона может эффективно передаваться дырке [19, 20], т.е. одним из наиболее вероятных каналов релаксации электронов выделяют процесс Оже-рекомбинации.

### *1.1.2 Влияние тонкой структуры экситонов на оптические процессы в квантовых точках CdSe*

Исходная модель энергетических уровней полупроводникового шара с параболическими зонами [3] была расширена для реального кристалла  $A_2B_6$  гексагональной КТ CdSe [16]. В работе был представлен теоретический расчёт экспериментально измеренных энергий уровней в КТ CdSe в зависимости от их радиуса с учётом расщепления валентной зоны на 3 подзоны: зона тяжёлых и лёгких дырок, а также зона, отщеплённая за счёт спин-орбитального взаимодействия. Дырки в разных подзонах обладают собственными значениями эффективных масс. Спин-орбитальное взаимодействие в полупроводниках со структурой алмаза приводит к расщеплению валентной зоны при  $k = 0$  и характеризуется полным угловым моментом  $J = L + s$  ( $J = 3/2$  и  $J = 1/2$ ), где  $s$  – спиновая составляющая,  $L$  – орбитальный угловой момент. В полупроводниках со структурой типа алмаза при  $k \neq 0$  и в гексагональной решётке CdSe типа вюрцита при  $k = 0$  (ввиду кристаллического поля), происходит дополнительное расщепление по проекции полного момента ( $J_m$ ) на подзоны тяжёлых дырок ( $J_m = \pm 3/2$ ) и лёгких дырок ( $J_m = \pm 1/2$ ). Двукратное вырождение состояния электрона  $1S_e$  по отношению к проекции спина и четырёхкратное вырождение состояние дырки  $1S_{h3/2}$  по отношению к проекции суммарного углового момента приводит к восьмикратному вырождению основного электронно-дырочного перехода. В работе [16] при учёте смещения данных подзон и



непараболичности зоны проводимости рассчитаны зависимости энергий электронных и дырочных уровней в КТ CdSe от радиуса.

Стоит отметить, что в КТ по сравнению с объёмными полупроводниками существенно возрастает энергия электронно-дырочного обменного взаимодействия, ввиду сильного перекрытия электронной и дырочной ВФ, из-за чего основной электронно-дырочный переход  $1S_e - 1S_{h3/2}$  возможно описывать как единое экситонное состояние с полным угловым моментом  $N$ . В свою очередь обменное взаимодействие расщепляет экситонный уровень на два, а из-за несферичности КТ и внутреннего кристаллического поля [21] данные уровни дополнительно расщепляются на 5 подуровней (Рисунок 1.2а) – два верхних состояния тонкой структуры ( $U$ ) и три нижних состояния ( $L$ ). Экспериментальные измерения и теоретический расчёт данных состояний в КТ CdSe в зависимости от их радиуса представлен в работах [22, 23].

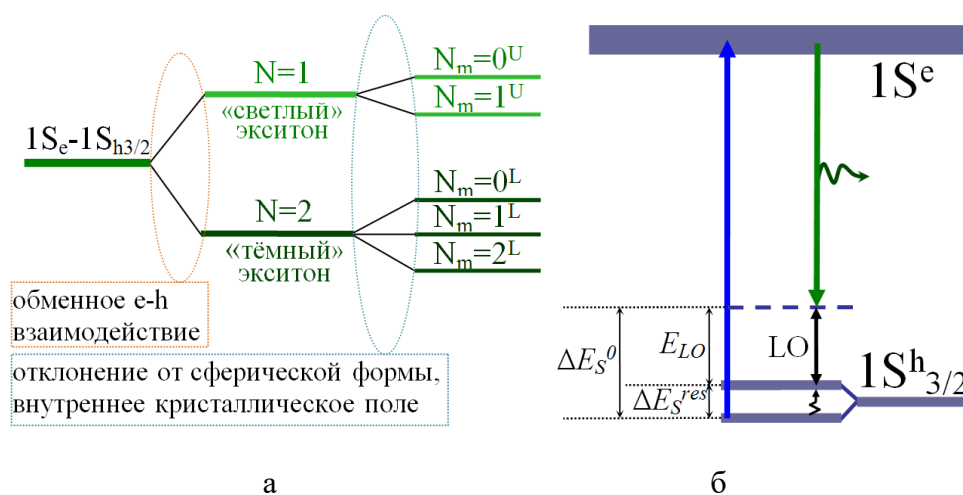


Рисунок 1.2 – а) тонкая структура основного экситонного перехода в КТ CdSe, где  $N$  – полный угловой момент экситона,  $N_m$  – проекция полного углового момента; б) схема возбуждения основного экситонного перехода и ФЛ с участием оптического фонона (LO) в КТ CdSe [15]

Важным следствием существования тонкой структуры экситонов в коллоидных КТ CdSe выступает большое время излучательной рекомбинации экситонов, которые могут достигать значений нескольких микросекунд при 10К [21]. Причина большого времени жизни экситонов в нижнем энергетическом состоянии заключается в том, что два состояния оптически неактивны и обладают теоретически малыми величинами силы осцилляторов переходов. Оптически пассивные экситонные состояния, запрещённые в диполь-дипольном приближении, называют «тёмными» экситонами (Рисунок 1.2а) [24]. Разрешённые

однофотонные оптические переходы («светлые» экситоны) обладают большой силой осциллятора, которая сильно варьируется в зависимости от размера и формы нанокристаллов. Поглощение происходит на длине волны светлого экситона, после чего экситон релаксирует в состояние тёмного экситона (экситона с меньшей энергией). В результате данной динамики возбуждения и релаксации экситонов в КТ, расщепление между низшим светлым экситоном и высшим тёмным экситоном приводит к резонансному Стоксову сдвигу ( $\Delta E_S^{res}$ ), заключающемся в красном сдвиге максимума спектра ФЛ относительно максимума спектра поглощения (Рисунок 1.2б). При уменьшении радиуса КТ, Стоксов сдвиг увеличивается.

Для осуществления рекомбинации оптически запрещённых экситонов необходимо участие оптических LO фононов (Рисунок 1.2б), которые компенсируют часть проекции общего углового момента. Таким образом, линия нулевого LO фонона становится хорошо разрешённой [25]. Для определения тонкой структуры нижнего экситонного состояния и обнаружения оптически пассивного экситонного состояния в КТ CdSe использовалось внешнее магнитное поле [23]. Измеренная кинетика затухания излучения в зависимости от приложенного магнитного поля и структура LO-фонона подтверждала наличие тёмного экситонного состояния и подтверждала большие времена ФЛ. К уменьшению времени рекомбинации тёмных экситонов может приводить смещение тёмных и светлых экситонов во внешнем магнитном поле.

Таким образом, при участии LO-фонона в процессе рекомбинации Стоксов сдвиг может возрастать примерно от 20 мэВ [24], в случае резонансного возбуждения КТ с малым радиусом (1,6 нм), до 100 мэВ, в случае нерезонансного возбуждения КТ CdSe того же размера. Суммарный Стоксов сдвиг рассчитывается суммированием энергии LO-фонона и величины резонансного Стоксова сдвига [26, 27]:  $\Delta E_S^0 = \Delta E_S^{res} + E_{LO}$  (Рисунок 1.2б). Учитывая большое значение спиновой составляющей в механизме рекомбинации экситона, важным каналом рекомбинации тёмных экситонов может выступать их взаимодействие с парамагнитными дефектами решётки, спины которых могут создавать сильные внутренние магнитные поля [23].

### *1.1.3 Влияние свойств поверхности квантовых точек CdSe на эффективность излучательной рекомбинации*

Ввиду большой доли атомов, составляющих поверхность КТ, свойства поверхности сильно влияют на динамику рекомбинации. Доля излучательной рекомбинации определяется свойствами поверхности КТ, в первую очередь, оборванными связями поверхностных атомов,

которые принадлежат неполным элементарным ячейкам. Уникальные оптические свойства КТ существенно зависят от наличия или отсутствия дефектов поверхности. Анализ структуры поверхности показывает CdSe, что большинство этих состояний включают дырки, локализованные на двухкоординатных атомах Se, даже при идеальной пассивации лигандами [28]. Это приводит к преобладанию в низкоэнергетичной части спектра тёмных состояний, связанных с поверхностью, доля которых увеличивается с ростом размера нанокристаллов.

Одним из решений увеличения квантового выхода КТ стало создание гетероструктурных КТ с ядром CdSe и более широкозонной оболочкой ZnS. Кроме уменьшения оборванных связей экситон эффективно локализовывался в ядре КТ [29], тем самым увеличивая эффективность ФЛ. Существует множество возможных пар материалов используемых для создания КТ, состоящих из ядра и оболочки, например, CdSe/ZnS, CdS/CdSe, ZnS/InP и др. Среди множества комбинаций полупроводниковых материалов для КТ типа ядро/оболочка (CdSe/ZnS, CdSe/CdS, ZnS/InP, CdSe/CdTe и др.) выделяют пару CdSe/ZnS из-за меньшего числа поверхностных состояний и высокого квантового выхода ФЛ при комнатной температуре 30-50%. Варьированием толщины оболочки удаётся уменьшать влияние поверхностных состояний на захват носителей и мерцание ФЛ в КТ [30]. За последние несколько лет научились синтезировать КТ с градиентным ядром (например,  $Zn_xCd_{1-x}S_{1-y}Se_y$  [31]) или оболочкой  $Zn_xCd_{1-x}S$  [32],  $CdS_xSe_{1-x}$  [33], что существенно повышает квантовый выход и снижает темп Оже-рекомбинации [34]. Кроме этого исследуются гибридные плёнки из квантовых нитей InP/InAsP/InP и коллоидных КТ CdSe/ZnS которые способны подавлять Оже-процесс за счёт многоступенчатой безызлучательной передачи возбуждения [35, 36]. В одной из последних работ сообщалось о достижении 100% квантового выхода при использовании оболочки AgZnS [37].

В КТ достаточно подробно изучаются процессы релаксации фотовозбуждённых экситонных состояний. Как и в объёмных полупроводниках в КТ выделяют излучательную и безызлучательную рекомбинацию возбуждённых экситонов. Очевидно, что немаловажную роль играет безызлучательная релаксация, безызлучательная Оже-рекомбинация, а также внутренняя конверсия. Природа данных процессов исследуется до сих пор. Релаксация возбуждённых экситонов в основное состояние может осуществляться посредством взаимодействия фононами по подуровням тонкой структуры (Раздел 1.1.2). При этом важно помнить, что с уменьшением размера КТ, зазоры между электронными уровнями существенно превосходят энергию акустических и оптических фононов и считалось, что, как упоминалось в Разделе 1.1.1, может замедлять релаксацию до микросекунд из-за эффекта «бутылочного горла» [38]. В КТ CdSe было показано, что релаксация между электронными уровнями 1P и

1S проходит с суб-пикосекундными временами [19, 39], ввиду эффективной передачи энергии от фотовозбуждённого электрона третьей частице – невозбуждённой дырке (реализация Оже-процесса) [40], релаксация которой происходит при взаимодействии с фононами ввиду более плотно расположенных дырочных уровней из-за существенно большей эффективной массы дырки по сравнению с электроном. Измеренная скорость релаксации по дырочным уровням КТ CdSe/ZnS, образующим квази-непрерывный спектр, практически совпадает со скоростью релаксации дырок в объёмном полупроводнике, что может свидетельствовать о фононной природе релаксации [41]. На ускоренную релаксацию экситонов в КТ могут влиять поверхностные уровни [42]. Релаксация сильно замедляется на основном расщеплённом дырочном уровне  $1S_{h3/2}$  в случае достаточно малых по размеру КТ, если энергетический зазор между тёмным и светлым экситонными состояниями превышает энергию LO-фононов. Также было отмечено, что неэкспоненциальная кинетика затухания ФЛ в КТ CdSe/ZnS покрытых органическими молекулами ТОРО ( trioctylphosphine oxide) связана с механизмом Форстера диполь-дипольного переноса энергии между фотовозбуждёнными донорами энергии (КТ) и акцепторами (ангармоническими колебаниями –СН) [43]. Кроме этого, например, было показано, что КТ CdS обладают широкими полосами ФЛ, характерными для внутренних дефектов [44].

#### *1.1.4 Взаимосвязь формирования биэкситонов и трионов с темпом Оже-рекомбинации и мерцанием фотолюминесценции в квантовых точках CdSe*

Оптически возбуждаемые экситоны в КТ могут существовать в виде нейтральных моноэкситонов X (связь одного электрона с одной дыркой, e-h), заряженных трионов – положительного  $X^+$  (e-2h) или отрицательного  $X^-$  (2e-h), а также биэкситонов XX (2e-2h) (Рисунок 1.3) [45]. Из экспериментальных исследований [46] установлено, что время релаксации биэкситонов XX в КТ CdSe составляет менее 100 пс, что соответствует масштабу времён безызлучательной Оже-рекомбинации [47], в то время как излучательная рекомбинация экситонов X составляет время около 20 нс. Кроме этого, было теоретически предсказано короткое время жизни заряженных трионов и биэкситона ( $X^+$ ,  $X^-$  и XX) в КТ CdSe [48]. Эффективность безызлучательной Оже-рекомбинации подтверждается тем фактом, что возбуждение дополнительных электронов в квантово-ограниченных состояниях КТ CdSe приводит к тушению ФЛ [49]. Измеренная излучательная рекомбинация биэкситонов XX в однокомпонентных КТ CdSe характеризуется слабой интенсивностью в виде длинноволнового плеча экситонной ФЛ в измерениях с временным разрешением [50]. В самоорганизованных гетероструктурных КТ CdSe/ZnSe возможно измерение времён

излучательной рекомбинации как нейтральных экситонов так и заряженных трионов X, X- и XX, ввиду менее эффективного механизма безызлучательной Оже-рекомбинации, при этом измеренные времена жизни экситона и биэкситона соотносятся как 2:1 [51].

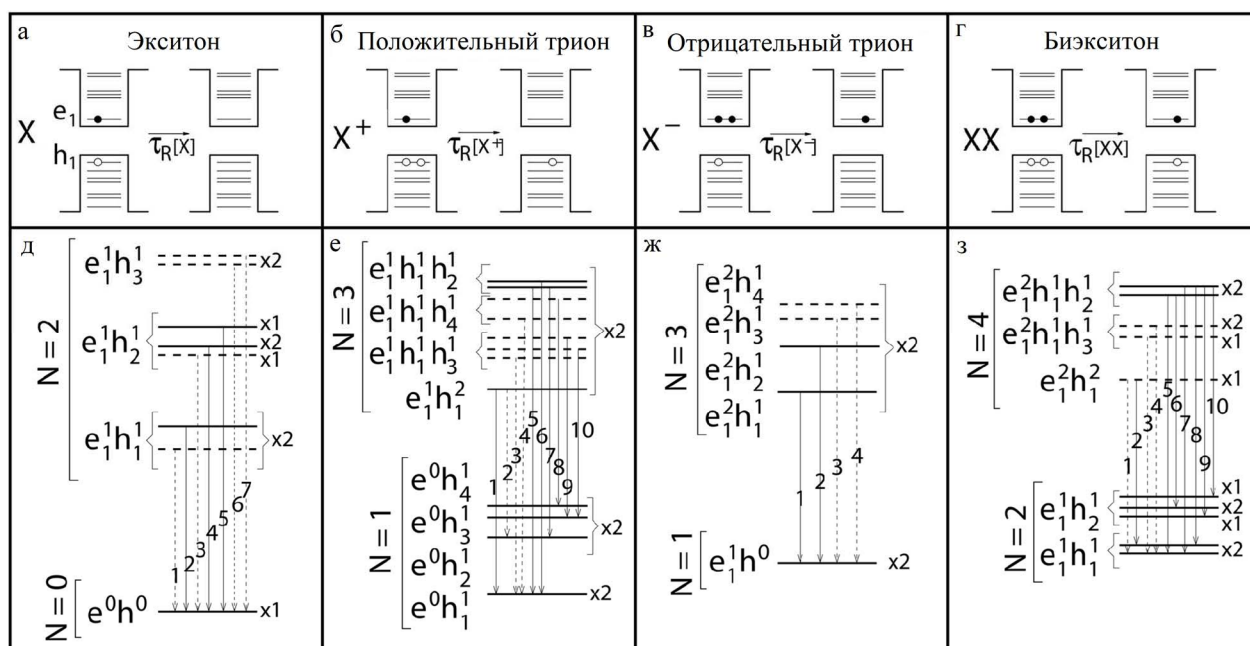


Рисунок 1.3 – схемы рассчитанных уровней электронов и дырок (а-г) и экситонных состояний (д-з) нейтрального экситона X (а, д) положительного триона  $X^+$  (б, е), отрицательного триона  $X^-$  (в, ж) и нейтрального биэкситона XX (г, з). Порядок экситонных уровней является точным, величины энергий отображены не в масштабе. На нижних рисунках обозначения  $e_i^m$  и  $h_j^n$  указывают состав экситонного уровня определяется главным образом уровнями электронными и дырочными уровнями  $e_i$  и  $h_j$  с  $m$  и  $n$  частицами на каждом, соответственно. Общее количество частиц обозначается через  $N = n + m$ . Обозначение « $\times p$ » указывает на вырождение экситонных уровней. Сплошные и пунктирные горизонтальные линии указывают на светлые и тёмные экситоны, соответственно.

Вертикальные стрелки указывают на переходы между уровнями [45]

При анализе спектральных характеристик и временной динамики гетероструктурных КТ CdSe/CdS были определены особенности четырёх различных экситонных состояний: мультиэкситонов, биэкситонов, одиночных экситонов и заряженных экситонов (трионов) [52]. Суб-наносекундное время релаксации мультиэкситонов и биэкситонов было охарактеризовано быстрой Оже-рекомбинацией, которая оказалась менее эффективной при релаксации заряженных экситонов [53]. Было установлено, что различные состояния экситонов играют определяющую роль при оптическом усилении и усиленном спонтанном

излучении, причём заряженные экситоны (трионы) с длительностью жизни 400 пс и подавленной Оже-рекомбинацией выступают одним из основных источников усиления. Важно отметить, что темп безызлучательной Оже-рекомбинации в КТ CdSe/CdS существенно зависит от температуры и определяется локализацией электронов по всей КТ. При делокализации электрона в КТ, его ВФ достигает резкой поверхности оболочки CdS, что существенно ускоряет скорость безызлучательной Оже-рекомбинации. Таким образом, утолщая оболочку или используя оболочку с более широкой запрещённой зоной (например, ZnS), а также с градиентным составом [54, 55], теоретически возможно увеличить энергию активации Оже-рекомбинации отрицательного триона и достичь 100% квантового выхода ФЛ при 300 К [56]. Помимо этого, близкий к 100% квантовый выход излучения как положительных так и отрицательных трионов достигнут в КТ CdSe в объёмном кристалле CdS (структура, состоящая из квантово-ограниченного ядра CdSe, встроеного в очень толстую объёмную оболочку CdS) при низких температурах, что свидетельствует о сильном подавлении Оже-рекомбинации трионов [57].

Вопрос образования заряженных трионов в КТ неразрывно связан с захватом фотовозбуждённых электронов или дырок на поверхностные состояния, что в свою очередь, приводит к так называемому мерцанию ФЛ (прерывистое излучение). Даже при постоянном освещении почти все выращенные синтезированные на данный момент КТ характеризуются прерывистой во времени ФЛ. Такое мерцание ФЛ, очевидно, обнаруживается при исследовании одиночных КТ, так как ФЛ любого ансамбля КТ в коллоидном растворе приводит к усреднению ФЛ от всех нанокристаллов. Фактически, фотофизика мерцания ФЛ впервые была обнаружена и исследована в одиночных КТ при стационарном лазерном возбуждении [58]. На Рисунке 1.4а представлена зависящая от времени интенсивность ФЛ одиночной КТ CdSe при непрерывном возбуждении. Временная зависимость интенсивности ФЛ характеризуется последовательностью периодов «включённой» и «выключенной» ФЛ (периоды «on» и «off»). В КТ CdSe, покрытых оболочкой ZnS, продолжительность периодов «on» существенно выше, чем для КТ без оболочки с очень низкой квантовой эффективностью. Данная особенность была исследована при различных температурах и во многих типах КТ и квантовых нитей [59-61]. Обнаруженная динамика мерцания даже при очень низких температурах (4 К) исключает термически активируемые процессы и определяет основные физические механизмы.

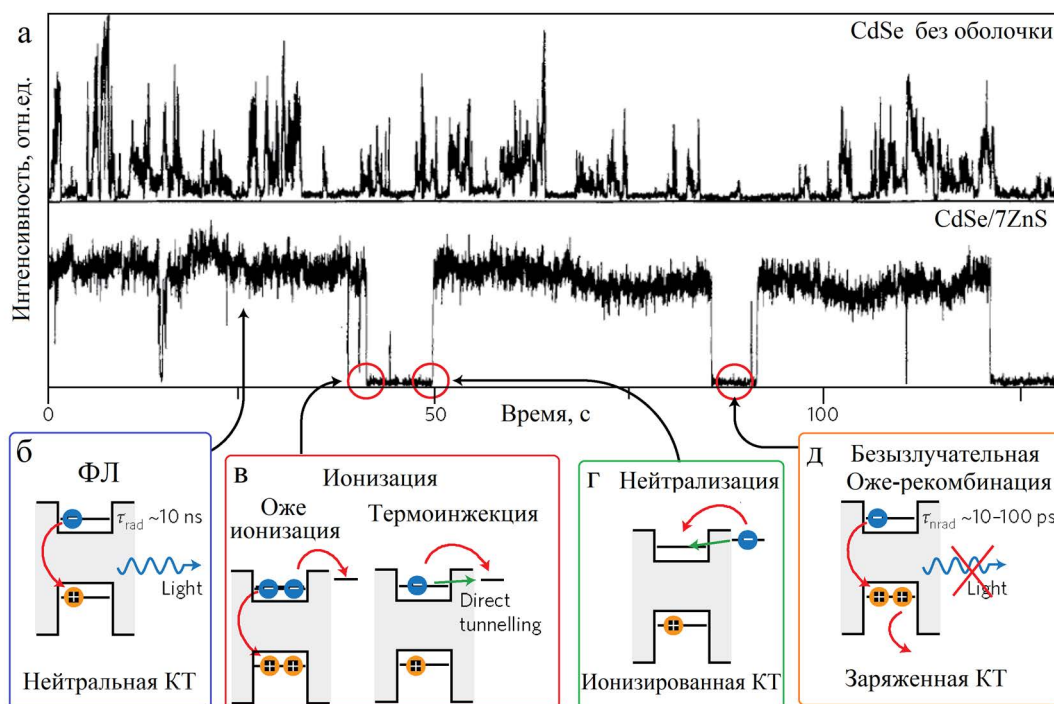


Рисунок 1.4 – а) временная зависимость интенсивности ФЛ одиночной КТ CdSe (радиус 2,1 нм) без оболочки (верхний график) и покрытых оболочкой ZnS толщиной в семь монослоёв (нижний график) при непрерывном фотовозбуждении. [58]; б) схема ФЛ нейтральной КТ со временем затухания излучения порядка 10 нс; в) схема процессов, приводящих к ионизации КТ; г) схема процесса нейтрализации КТ; д) схема безызлучательной Оже-рекомбинации заряженной КТ со временем затухания порядка 10 – 100 пс [62]

В настоящее время наиболее распространённым объяснением мерцания ФЛ в нанокристаллах выступает образование заряженных экситонов (трионов) при фотовозбуждении («on»→«off»), за которым следует нейтрализация («off»→«on»), [62, 63]. В нейтральной КТ фотон возбуждает электронно–дырочную пару (экситон), с последующей излучательной рекомбинацией (Рисунок 1.4б). В КТ возможно разделение заряда при выбросе электрона и дырки из ядра. Сообщается о нескольких возможных механизмах ионизации КТ. Одним из таких механизмов выступает термоинжекция [64], то есть резонансное с сохранением энергии, квантово-механическое туннелирование фотовозбуждённого электрона или дырки на поверхностное состояние. В альтернативной модели, основанной на нерезонансной ионизации, необходимая энергия для выброса заряда из ядра КТ с достаточно малым ограничивающим барьером возникает за счёт тепловой активации при конечных температурах [63]. Одной из наиболее общепринятых моделей является нерезонансный механизм Оже-ионизации, при котором предполагается безызлучательная потеря энергии

одного экситона для выброса электрона или дырки из второго экситона, что возможно при образовании би- или мульти-экситонного состояния [65]. При разделении заряда в нейтральной КТ путём Оже-ионизации (Рисунок 1.4 в), результирующие электрические поля могут достигать десятков  $\text{МВ/см}^{-1}$ , провоцирующие безызлучательную Оже-рекомбинацию, при которой избыточная энергия экситона эффективно передается дополнительному электрону или дырке (Рисунок 1.4 д). Простым физическим объяснением служит существенно большая вероятность отвода избыточной энергии третьей частицей по сравнению с менее вероятным многофотонным возбуждением КТ. Поскольку скорость Оже-рекомбинации на порядки выше скорости излучательной рекомбинации, ФЛ сильно подавлена в заряженных нанокристаллах. Кроме того, оставшийся заряд в КТ становится сильно связанным с полярными фононами [66], что потенциально может открыть другие многофононные каналы релаксации. Для завершения периода мерцания «off» захваченный на поверхность заряд должен вернуться через некоторое время в КТ, нейтрализуя её и блокируя пути безызлучательной Оже-рекомбинации и, следовательно, восстанавливая исходный высокий квантовый выход излучательной рекомбинации экситона в режиме «on» (Рисунок 1.4г).

Вероятность нахождения КТ в состоянии «off» и «on» подчиняется степенной зависимости при длительности интервалов «off», находящихся в диапазоне  $10^{-6}$ – $10^1$  с. Было экспериментально подтверждено, что степенное поведение мерцания одиночной КТ происходит с плотностью вероятности  $P(t_{on/off}) = 1/(t_{on/off})^{\nu}$ , где  $\nu$  принимает значения от 1,4 до 1,8 [64, 67, 68]. Существует ряд математических обоснований степенного поведения кинетики мерцания, но, по существу, возникает в результате усреднения процесса экспоненциального затухания по экспоненциально распределённому набору констант скорости [69]. Одним из объяснений такой вероятности мерцания служит процесс Оже-ионизации электронов или дырок в состоянии ловушек с экспоненциально распределёнными глубинами. Обратное туннелирование носителей заряда в ядра ионизированных КТ приводит к состоянию «on» (по теории Вентцеля–Крамерса–Бриллюэна константа скорости туннелирования экспоненциально зависит от высоты барьера). Важно отметить, однако, что такие степенные механизмы могут возникать в результате экспоненциальной выборки констант скорости для многих физических процессов с экспоненциальной скоростью (ионизация Оже, термическая активация Аррениуса и др.) и, следовательно, не обязательно могут являться единственным возможным механизмом мерцания [64, 70-72].



## 1.2 Энергетическая структура экситонных уровней нанопластинок CdSe

Сравнительно новыми нанокристаллами, обладающими рядом принципиальных отличий от КТ, стали нанопластины (однофазные CdSe, CdS, CdTe и гетероструктурные CdSe/CdS, CdSe/CdS/ZnS), которые представляют собой частицы планарной геометрии [9, 73, 74], один из линейных размеров которых сопоставим с длиной волны де-Бройля носителей заряда в данном материале. Сверхтонкие плёнки (квантовые ямы) полупроводниковых соединений  $A_2B_6$  и  $A_3B_5$ , сформированные методом молекулярно-лучевой эпитаксии, определили прорыв как в фундаментальных исследованиях, так и для широкого спектра применений в оптоэлектронике [75]. Нанопластины, в отличие от эпитаксиальных квантовых ям, выращенные методом коллоидного последовательного синтеза атомарных слоев, обладают ограниченными латеральными размерами, но при этом атомарно гладкими гранями.

### 1.2.1 Квантово-размерный эффект в нанопластинках

В нанопластинках ограничение движения носителей заряда реализуется только в одном направлении. Нанопластины, аналогично квантовым ямам характеризуются непрерывным энергетическим спектром, относящимся к движению в плоскости наноструктуры, и квантово-размерными добавками, связанными с движением частиц в направлении квантования.

Энергетический спектр нанопластинок рассчитывается при решении задачи о движении электрона и дырки в потенциальной яме вблизи точки  $k = 0$ , записывая одномерное стационарное уравнение Шредингера:

$$\widehat{H} \psi_n = E_n \psi_n, \quad (1.6)$$

где  $\widehat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{dz^2}$  – оператор Гамильтона для электрона ( $\hbar$  – постоянная Планка,  $m_e$  – эффективная масса электрона),  $\psi_n$  – ВФ электрона,  $E_n$  – энергетический спектр электрона. Электрон в квантовой яме толщиной  $d$  обладает дискретными уровнями энергии [75]:

$$E_n^e = \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{2m_e d^2}, \quad (1.7)$$

где  $n$  – главное квантовое число.

Гамильтониан тяжёлой и лёгкой дырки задаётся выражением [75, 76]:

$$\widehat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \left[ \left( \gamma_1 + \frac{5}{2} \gamma_2 \right) k^2 - 2\gamma_2 (k_x^2 J_x^2 + k_y^2 J_y^2 + k_z^2 J_z^2) - 4\gamma_3 \{k_x \cdot k_y\} \{J_x J_y + \dots\} \right], \quad (1.8)$$

где  $m_0$  – масса свободного электрона,  $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$  – безразмерные параметры Латтинжера,  $k_x, k_y, k_z$  – проекции квазиволнового вектора,  $J_x, J_y, J_z$  – проекции углового момента, антикоммутация  $\{k_x \cdot k_y\} = k_x \cdot k_y + k_y \cdot k_x$ . Значения энергетических уровней лёгких и тяжёлых дырок при использовании сферического приближения ( $\gamma_2 = \gamma_3 = \bar{\gamma}$ ) без вклада искривления валентной зоны записываются в виде [75, 77]:

$$E_n^{(l,h)h} = \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{2m_0 d^2} (\gamma_1 \pm 2\bar{\gamma}). \quad (1.9)$$

Квантовое ограничение в одном направлении приводит к снятию вырождения подзон лёгких и тяжёлых дырок в точке  $k = 0$ , что вызывает появление в спектре поглощения двух особенностей, связанных с переходом электрона как из подзоны лёгких дырок, так и тяжёлых в подзону проводимости:

$$E_{v_{hh} \rightarrow c}^{lh} = E_g + E_e^n + E_{(lh)h}^n = E_g + \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{2m_e^* d^2} + \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{2m_0 d^2} (\gamma_1 \pm 2\bar{\gamma}), \quad (1.10)$$

Согласно правилам отбора в двумерных структурах оптические переходы разрешены между состояниями электрона и дырки с одинаковым главным квантовым числом ( $\Delta n = 0$ ).

Упрощённая схема зонной структуры нанопластинок CdSe представлена на Рисунке 1.5а. В  $\Gamma$  точке зоны Бриллюэна ( $k = 0$ ) валентная зона расщепляется на две подзоны, при этом верхняя оказывается четырёхкратно вырождена, а нижняя – двукратно. Данные подзоны разделены на величину спин-орбитального взаимодействия. При этом в квантовой яме четырёхкратное вырождение дырочной подзоны (полный угловой момент  $J = 3/2$ ) снимается, что приводит к образованию двух двукратно вырожденных подзон. Ввиду квантования энергетических уровней в нанопластинках подзона с проекцией углового момента  $J_z = \pm 3/2$  соответствует тяжёлым дыркам, подзона с проекцией  $J_z = \pm 1/2$  – лёгким дыркам.

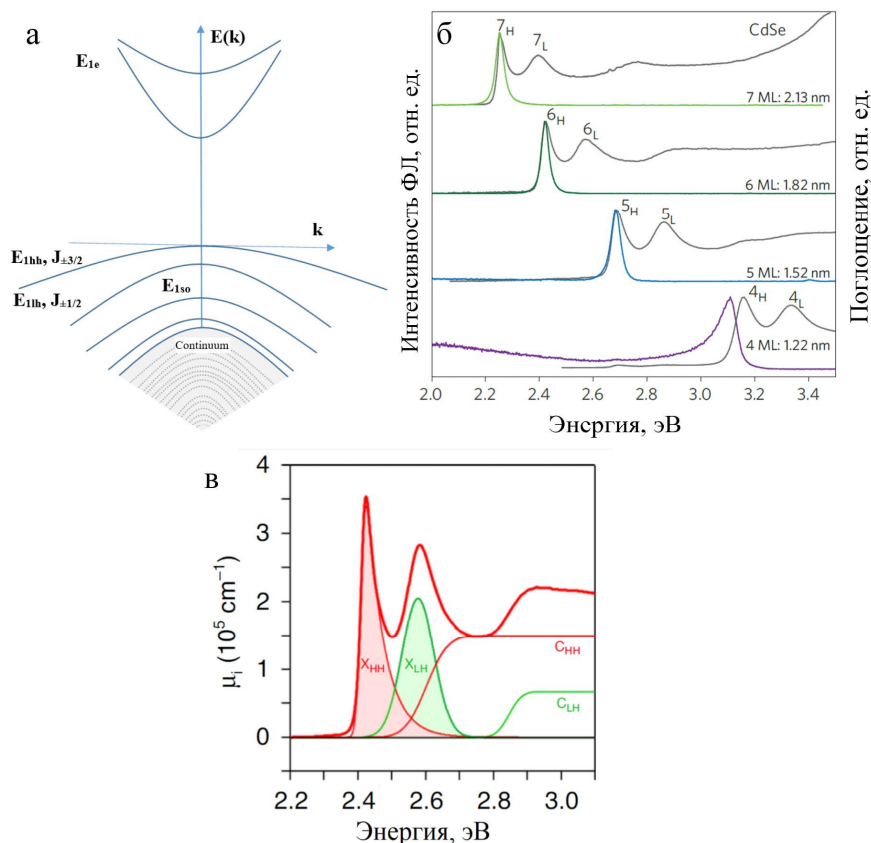


Рисунок 1.5 – а) энергетическая схема зонной структуры нанопластинок CdSe (кристаллическая структура сфалерит); б) спектр поглощения и ФЛ нанопластинок CdSe, отличающихся толщиной [73]; в) разложение спектра поглощения на экситонный вклад (X) и двумерный континуум (C) для лёгких (LH, зелёный) и тяжёлых (HH, красный) экситонов [78]

Кроме этого плотность состояний в зависимости от энергии в нанопластинках CdSe, как и в квантовых ямах, приобретает ступенчатый характер [79]:

$$\rho^{2D}(E) = \frac{m}{\pi\hbar^2} \sum_n \Theta(E - E_g - E_e^n - E_h^n), \quad (1.11)$$

где  $\Theta(E)$  – функция Хевисайда,  $E_g$  – ширина запрещённой зоны. В итоге форма спектра поглощения нанопластинок CdSe определяется суммой ступенчатого непрерывного спектра, дополненного экситонными линиями [78, 80] (Рисунок 1.5б). На Рисунке 1.5в приведены спектры ФЛ и поглощения нанопластинок CdSe, отличающихся толщиной. Спектр поглощения характеризуется парой хорошо разрешённых экситонных максимумов, ответственных за возбуждение из подзоны тяжёлых и лёгких дырок в подзону проводимости ( $H, hh - e, L, lh - e$ , соответственно). Для нанопластинок с 5, 6 и 7 монослоями различим третий максимум в спектре поглощения, ответственный за переход из спин-орбитально отщеплённой дырочной подзоны в подзону проводимости ( $so - e$ ). Рост толщины

нанопластинок (увеличение ширины потенциальной ямы) приводит к уменьшению эффективной ширины запрещённой зоны и сдвигу экситонных переходов в длинноволновую область. С ростом толщины нанопластинок длина волны экситонного перехода  $lh - e$  сдвигается в красную область немного быстрее по сравнению с переходом  $hh - e$ , что объясняется непараболичностью зоны лёгких дырок при квантово-размерном ограничении [73]. Ввиду точного контроля толщины нанопластинок с атомарной точностью спектры ФЛ нанопластинок характеризуются малой шириной на полувысоте, которая составляет несколько десятков мэВ, и малой величиной стокова сдвига около 2-3 нм [73, 81]. Стоксов сдвиг в нанопластинках существенно меньше по сравнению с КТ, ввиду малого энергетического зазора между светлыми и тёмными экситонами, равного примерно нескольким мэВ [82] (подробнее вопрос тёмных и светлых экситонов в нанопластинках будет рассмотрен в Разделе 1.2.4). Самые тонкие нанопластинки, с толщиной менее 1,5 нм, характеризуются большей величиной стокова сдвига, вероятно из-за высокой плотности поверхностных дефектов из-за скручивания нанопластинок [73, 83]. Данная особенность подтверждается наличием, помимо основного экситонного пика ФЛ, но и наличием широкой полосы излучения в красной области, которая объясняется ФЛ с участием уровней, сформированных в запрещённой зоне из-за поверхностных дефектов [9, 84-88]. Состояния ловушки могут сильно влиять на полупроводниковые нанокристаллы, подавляя, задерживая и спектрально смещая ФЛ. В нанопластинках CdSe присутствует значительная доля долгоживущего или задержанного излучения в ближней ИК области, относящиеся к излучению с участием поверхностных ловушек. При этом обратимый захват дырок на ловушки провоцирует и долгоживущую экситонную ФЛ, которая может характеризоваться временами жизни от 40 до 1300 пс [88].

Известная фундаментальная связь между временем ФЛ двумерных экситонов и шириной экситонной линии [89] заключается в уменьшении времени затухания ФЛ с уширением спектральной линии. Время затухания ФЛ в нанопластинках при низких температурах превышает на два порядка время затухания в КТ [18, 73]. Излучательное время релаксации экситонов в нанопластинках CdSe при низкой температуре (5-50 К), измеренное методом резонансного четырёхволнового смешивания, составило всего 1 пс при температурах менее 20 К [80]. Скорость излучения может контролироваться областью когерентности экситонов в диапазоне от сотен пикосекунд до суб-пикосекунд, варьируя площадь нанопластинок и их толщину. При комнатной температуре времена затухания ФЛ в нанопластинках CdSe составляют 1-2 наносекунды [17, 73, 90-92], в то время как в КТ CdSe десятки наносекунд. Интересно, что с уменьшением температуры время жизни экситонной

ФЛ снижается. Одновременно с этим, благодаря высокой силе осциллятора интенсивность ФЛ возрастает, что ранее было обнаружено только в квантовых ямах [89]. Квантовый выход популяции нанопластинок, состоящих из 2,5 монослоёв CdSe (1,22 нм), очень мал (около 2%) из-за высокой дефектности, а для более толстых нанопластинок (2,13 нм) достигает 50%. В спектрах ФЛ нанопластинок помимо узкой экситонной линии присутствует достаточно широкая полоса в длинноволновой области (красной или ближней ИК), ответственная за излучательную рекомбинацию с участием поверхностных состояний [84].

### 1.2.2 Увеличение энергии связи экситонов в нанопластинках за счёт квантово-размерного ограничения

Экситоны в нанопластинках качественно отличаются от экситонов как в объёмных полупроводниках, так и от экситонов в КТ, в которых радиус экситона, как правило, определяется размером самой КТ. В результате кулоновского взаимодействия между дыркой и электроном в полупроводниках возникает водородоподобное состояние, энергия связи которого из-за высокого значения диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) существенно ослабляется, образуя экситон Ванье-Мотта:

$$E_{ex}^{3D} = \frac{e^4 \mu}{2\epsilon^2 \hbar^2} = \frac{Ry}{\epsilon^2} = \frac{e^2}{2\epsilon a_{ex}^{3D}}, \quad (1.12)$$

где  $a_{ex}^{3D} = \frac{\epsilon \hbar^2}{\mu e^2}$  – боровский радиус экситона в объёмном полупроводнике,  $\mu = m_e m_h / (m_e + m_h)$  – приведённая масса электрона и дырки,  $m_e$  и  $m_h$  – эффективные массы электрона и дырки,  $e$  – заряд электрона,  $Ry = \frac{e^4 m_e}{2\hbar^2} = 13,6$  эВ – постоянная Ридберга. Радиус экситона в объёмном CdSe составляет  $56 \text{ \AA}$  [16, 24]. Энергия связи экситона в объёмном CdSe составляет 15 мэВ [93-95], что ниже средней тепловой энергии при  $T = 300 \text{ K}$  ( $kT = 26 \text{ мэВ}$ ). Это приводит к быстрому распаду электронно-дырочных пар на свободные носители.

Энергия экситонных уровней отсчитывается от дна зоны проводимости и для объёмного полупроводника принимает вид:

$$E_n^{3D} = -\frac{E_{ex}^{3D}}{n^2}, \quad (1.13)$$

где  $n$  – целое число.

Ввиду ограничения движения в одном направлении в нанопластинках (толщина  $d \ll a_{ex}^{3D}$ ) экситон становится двумерным и его энергетический спектр принимает вид [96, 97]:

$$E_n^{2D} = -\frac{E_{ex}^{3D}}{\left(n-\frac{1}{2}\right)^2}, \quad (1.14)$$

Таким образом, ввиду квантового ограничения движения носителей заряда в нанопластинках основное состояние двумерного экситона увеличивается в 4 раза, а его эффективный радиус  $a_{ex}^{2D}$  уменьшается вдвое. Экспериментальные данные показывают достаточно близкое сходство с данным теоретическим уменьшением радиуса экситона при уменьшении размерности полупроводника и составляет в коллоидных нанопластинках CdSe примерно 30 Å. [17, 18, 92, 98]. Подробный теоретический и экспериментальный анализ экситонных состояний и энергии связи экситонов в нанопластинках CdSe с различным количеством слоев представлен в работе 2021г [99].

### 1.2.3 Диэлектрическое усиление экситонов в нанопластинках

Из-за низкой энергии связи экситоны термически распадаются при комнатной температуре в большинстве полупроводников, а из-за большого радиуса в объёмном полупроводнике экситоны обладают малой силой осциллятора ( $f_x \sim \frac{V_0}{a_{ex}^3}$ ,  $V_0$  – объём элементарной кристаллической ячейки,  $a_{ex} = \frac{\epsilon \hbar^2}{\mu e^2}$ ,  $\mu$  – приведённая эффективная масса экситона). Решение обеих проблем заключается в уменьшении линейных размеров кристаллов до размеров меньше радиуса экситона, что обеспечивает возможность увеличения как энергии связи, так и силы осциллятора экситонов.

Как уже отмечалось выше, ограничение движения электронов и дырок в выделенном направлении с характерным линейным размером  $d$  приводит к квантованию соответствующих составляющих импульса и появлению квантово-размерных добавок к энергии частицы, больших по сравнению с кулоновской энергией связи экситона при  $d \ll a_{ex}$ . Кулоновское взаимодействие приводит лишь к небольшой коррекции энергии, которое влияет на движение в остальных квантово-неограниченных направлениях. Энергия экситонов в двумерном кристалле увеличивается в 4 раза, а эффективный радиус уменьшается вдвое по сравнению с объёмным полупроводником (Формула 1.14). Одномерного случая, как такового, не существует: основное состояние коллапсирует до нулевого радиуса и бесконечной энергии связи. Но для реальной задачи о длинной нити малого диаметра  $d \ll a_{ex}$  энергия связи увеличивается  $\sim \left[ \ln \left( \frac{d}{a_{ex}} \right) \right]^2$ , а эффективный радиус (длина) экситона вдоль квантовой нити уменьшается  $\sim \left| \ln \left( \frac{d}{a_{ex}} \right) \right|^{-1}$  [100]. Для КТ, все линейные размеры которой малы относительно  $a_{ex}$ , понятие экситона как подвижного возбуждения, строго говоря, не совсем верное,

волновые функции (ВФ) которых зафиксированы условием квантово-размерного ограничения, и обладают энергией кулоновского взаимодействия  $\sim \left[ \frac{e^2}{\epsilon d} \right]$ . Так что, строго говоря, это не экситон, а возбуждение пары электрон-дырка с ВФ и уровнями энергии, слегка скорректированными с учётом кулоновского взаимодействия. Таким образом, одно- и двумерное ограничение действительно увеличивает силу осциллятора и энергию связи экситонов, но лишь в несколько раз, как  $\ln(d/a_{ex})$ .

Обратившись ещё раз к формулам для энергии связи и радиуса экситона, необходимо отметить, что существенный вклад в малую энергию связи и большой радиус вносят большие значения диэлектрической проницаемости полупроводников  $\epsilon$  ( $\approx 10 \div 30$ ). Именно окружение диэлектриком может обеспечить усиления кулоновского взаимодействия внутри полупроводниковых нанопластинок. Именно форма нанокристалла с малым линейным размером обеспечивает диэлектрическое усиление экситонов ввиду значительного различия диэлектрических проницаемостей внутри нанопластины  $\epsilon_s$  и в среде, окружающей ее,  $\epsilon_d < \epsilon_s$  [101, 102]. Электростатическое поле точечных зарядов в нанопластинке изменяется окружающей средой. Качественно это можно объяснить в терминах электрических силовых линий, которые соединяют два противоположных точечных заряда, частично распространяющихся за пределы нанопластины. В нанопластинках, характеризующихся толщиной в несколько атомных слоев большая часть силовых линий электрического поля, возникающих между электроном и дыркой, находится в диэлектрической среде, окружающей нанопластинку (Рисунок 1.6).

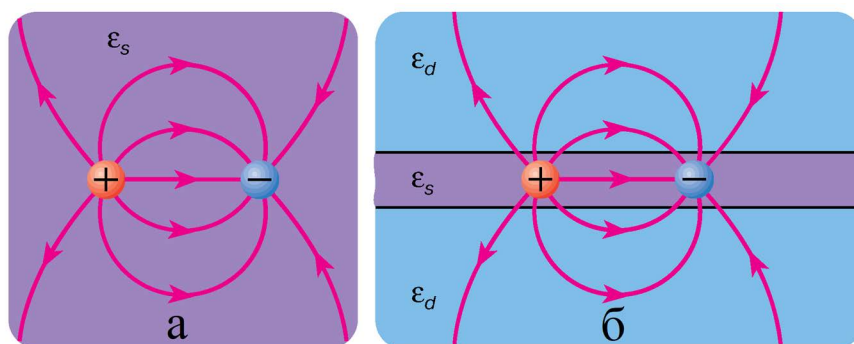


Рисунок 1.6 – схематичное изображение силовых линий электрического поля между электроном и дыркой в объёмном полупроводнике [103] (а) и в нанопластинке (б)

При решении этой электростатической задачи [104] для очень малых межзарядовых расстояний ( $r \ll d_s$ ,  $d_s$  – нанопластинки) действует закон Кулона, но с эффективной диэлектрической проницаемостью объёмного полупроводника  $d_s$  [100]:

$$V(\mathbf{x}) = \frac{e^2}{\varepsilon_s r}, \quad (1.15)$$

где  $\mathbf{x}$  – разделение частиц в плоскости.

Если  $|\mathbf{x}| \gg d_s$ , то потенциал значительно увеличивается по сравнению с объёмным взаимодействием на том же расстоянии. Для очень больших расстояний  $x \gg \frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_d} d_s$  принимает вид закона Кулона, но с эффективной диэлектрической проницаемостью диэлектрика, окружающего нанопластинку несмотря на то, что и электрон, и дырка, по-прежнему, заключены внутри нанопластинки:

$$V(\mathbf{x}) = \frac{e^2}{\varepsilon_d r}. \quad (1.16)$$

Для промежуточных значений  $d_s \ll x \ll \frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_d} d_s$  потенциал очень слабо зависит от расстояния между частицами [100]:

$$V(\mathbf{x}) = \frac{2e^2}{\varepsilon_s d_s} \left[ \log \left( \frac{\varepsilon_s d_s}{\varepsilon_d x} \right) - C \right], \quad (1.17)$$

где  $C \approx 0,577$  – постоянная Эйлера. Качественное объяснение этой зависимости может быть дано в терминах изображений зарядов. Электростатическое поле точечного заряда вблизи некоторой границы раздела может быть представлено как суперпозиция полей самого реального заряда и заряда изображения, который является зеркальным отражением реального заряда, при этом заряд зависит от соотношения диэлектрических постоянных с обеих сторон границы раздела. В рассматриваемом случае существуют два параллельных интерфейса, создающих бесконечную серию (цепочку) зарядов изображения. При рассмотрении с умеренных расстояний, эта цепочка приблизительно имитирует равномерно заряженную линию, и потенциал взаимодействия в данном диапазоне расстояний выглядит как электростатический потенциал равномерно заряженной линии. Потенциалы изображений, возникающие из-за разницы диэлектрических проницаемостей, влияют на электронно-дырочное взаимодействие, что приводит к существенному росту притяжения между электроном и дыркой и, тем самым, к увеличению энергии связи экситона. Результирующее кулоновское взаимодействие между электроном и дыркой при учёте диэлектрического усиления экситонов принимает вид [105]:

$$V_{col}^{eff}(\vec{r}_e, \vec{r}_h) = \pm \frac{e^2}{\varepsilon_s |\vec{r}_e - \vec{r}_h|} \pm V_{im}(\vec{r}_e, \vec{r}_h), \quad (1.18)$$

где  $V_{im}(\vec{r}_e, \vec{r}_h)$  описывает взаимодействие одного заряда с поверхностным поляризационным зарядом, создаваемым другим зарядом, который можно эффективно записать как взаимодействие с зарядом изображения. Конечный вид потенциала  $V_{im}(\vec{r}_e, \vec{r}_h)$  определяется



формой и геометрией нанокристалла. Диэлектрическое усиление экситонов наиболее сильно проявляется в анизотропных нанокристаллах - квантовых нитях [106-108], наностержнях [108, 109] и нанопластинках [18, 110]. Стоит отметить, что в сферических КТ при сильном квантово-размерном ограничении эффект диэлектрического усиления слабо влияет на энергию оптических переходов, так как взаимодействие носителей заряда с собственным изображением  $V_{self}(\vec{r}_{e(h)})$  практически полностью компенсирует межчастичные поправки  $V_{im}(\vec{r}_e, \vec{r}_h)$  [105]. Кулоновское притяжение между электроном и дыркой описывается Формулой (1.4).

При учёте диэлектрического усиления экситонов в двумерных наноматериалах выделяют два возможных случая: умеренно тонкие плёнки и чрезвычайно тонкие плёнки [100].

Умеренно тонкие плёнки должны удовлетворять условию:

$$a_{ex}^{3D} > d_s > \left(\frac{\varepsilon_d}{\varepsilon_s}\right)^2 a_{ex}^{3D}, \quad (1.19)$$

В этом случае эффективные радиусы экситонов попадают в диапазон промежуточных расстояний, при этом взаимодействие логарифмически зависит от расстояния между зарядами. Эффективный радиус и энергия связи экситона в плёнке определяется выражениями:

$$a_{ex}^{2D}(d) = 0,5\sqrt{a_{ex}^{3D}d}, \quad (1.20)$$

$$E_x(d) = \frac{e^2}{\varepsilon_s d_s} \left[ \log\left(\frac{\varepsilon_s^2 d_s}{\varepsilon_d^2 a_{ex}^{3D}}\right) - C \right]. \quad (1.21)$$

Основные качественные выводы:

- а) Энергия связи экситона  $E_x$  увеличивается  $\sim \frac{1}{d_s}$ .
- б) Эффективный радиус экситона  $a_{ex}^{2D}$  уменьшается  $\sim \sqrt{d}$ .
- в) Эффективный объём экситона уменьшается  $\sim (a_{ex}^{2D})^2 d \sim d^2$

Чрезвычайно тонкие плёнки должны удовлетворять условию:

$$d_s < \left(\frac{\varepsilon_d}{\varepsilon_s}\right)^2 a_{ex}^{3D}, \quad (1.22)$$

Характерная толщина таких пленок характеризуется несколькими монослоями. В данном случае  $a_{ex}^{3D}$ , соответствует диапазону очень больших расстояний  $a_{ex}^{2D} > (\varepsilon_d/\varepsilon_s)d$ . Таким образом, задача поиска радиуса и энергии связи экситона становится

двумерной кулоновской задачей с эффективной диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon_d$ , решение которой имеет следующий вид:

$$a_{ex}^{2D} = 0,5 \frac{\varepsilon_d}{\varepsilon_s} a_{ex}^{3D} \quad (1.23)$$

$$E_x(d) = (2 \frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_d})^2 E_{ex}^{3D}. \quad (1.24)$$

То есть отсутствует какая-либо зависимость энергии и радиуса экситона от толщины плёнки. Это предельные значения параметров экситона, которые могут быть достигнуты при данной паре полупроводника и изолятора. Однако обычно в таких тонких плёнках важным становится фактор непараболичности энергетического спектра электронов. Большое значение поперечного импульса  $\pi\hbar/d_s$  из-за квантового ограничения приводит к существенному увеличению эффективной массы, что, в свою очередь, уменьшает радиус экситона, ограничивая его диапазоном промежуточных расстояний. Таким образом, плёнка произвольной толщины соответствует условиям умеренной толщины, если обнаруживается существенная непараболичность. В этом случае формулы радиуса и энергии экситона приобретают вид:

$$a_{ex}^{2D}(d) = 0,5 d_s [(d_s/a_{ex}^{3D})^2 + \frac{4\pi^2 E_{ex}^{3D}}{E_g}]^{-1/4}, \quad (1.25)$$

$$E_x(d) = \frac{e^2}{\varepsilon_s d_s} \left[ \log \left( \frac{\varepsilon_s^2}{\varepsilon_d^2} \sqrt{\left( \frac{d_s}{a_{ex}^{3D}} \right)^2 + \frac{4\pi^2 E_{ex}^{3D}}{E_g}} \right) - C \right]. \quad (1.26)$$

Таким образом, при  $d_s < 2\pi \sqrt{E_{ex}^{3D}/E_g} a_{ex}^{3D}$ , эффективный радиус экситона уменьшается  $\sim d_s$  и всегда остаётся в диапазоне промежуточных расстояний, если разница диэлектрических постоянных достаточно велика:  $\varepsilon_d/\varepsilon_s < [4\pi^2 E_{ex}^{3D}/E_g]^{1/4}$ . Эффективный объём экситона уменьшается  $\sim d_s^{-3}$ .

С уменьшением диэлектрической проницаемости внешней среды  $\varepsilon_d$ , так и при снижении монослоёв нанопластинок, энергия связи экситонов возрастает, что предсказывалось теоретическими расчётами и экспериментально подтверждалось [18, 110]. Таким образом, благодаря уменьшению размерности полупроводникового кристалла, большой эффективной массе электрона и диэлектрическому усилению экситонов [110] энергия связи экситона в нанопластинках достигает значений 100÷400 мэВ в зависимости от толщины, поперечных размеров и окружающей среды [18, 80, 110-114] и позволяет существовать экситонам при комнатной температуре.

### 1.2.4 Трионы, светлые и тёмные экситоны в нанопластинках селенида кадмия

Как указывалось ранее квантово-размерное ограничение вдоль выделенного направления роста нанопластинок влечет к росту разницы между энергиями экситонов  $hh - e$  и  $lh - e$ , достигающей значений выше 150 мэВ. При этом нижнее экситонное состояние, связанное с тяжёлой дыркой, в нанопластинках CdSe расщепляется на тёмное и светлое состояние [82] с величиной расщепления, зависящей от толщины нанопластины [115]. Ввиду диэлектрического усиления экситонов, величина расщепления тонкой структуры на светлые и тёмные экситоны в коллоидных нанопластинках CdSe на порядок больше по сравнению с расщеплением в эпитаксиальных квантовых ямах [116]. Нижнее состояние соответствует тёмному экситону и характеризуется проекцией на ось анизотропии полного момента  $F = \pm 2$  ( $|F\rangle$  – forbidden) и верхнее состояние соответствует светлому экситону с  $F = \pm 1^L$  (далее  $|A\rangle$  – allowed) (Рисунок 1.7а).

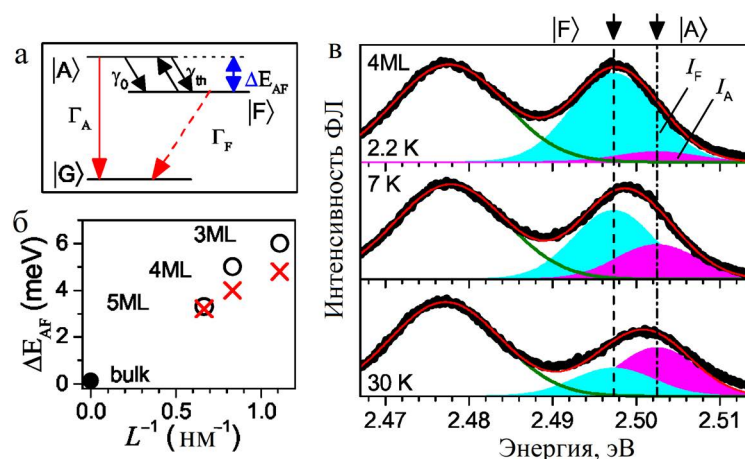


Рисунок 1.7 – а) энергетическая схема тонкой структуры экситонов в нанопластинках, где  $|G\rangle$  – невозбуждённое состояние,  $|A\rangle$  – состояние светлого экситона,  $|F\rangle$  – состояние тёмного экситона,  $\Gamma_A$  и  $\Gamma_F$  – темп излучательной рекомбинации светлого и тёмного экситона, соответственно,  $\Delta E_{AF}$  – расщепление между тёмным и светлым экситонными состояниями,  $\gamma_0$  – скорость релаксации при нулевой температуре,  $\gamma_{th} = \gamma_0 N_B$  – темп термической активации,  $N_B = 1/[\exp(\Delta E_{AF}/kT) - 1]$  – распределение Бозе-Эйнштейна для фононов; б) измеренные (чёрные круги) и рассчитанные (красные кресты) значения энергии расщепления  $\Delta E_{AF}$  в зависимости от обратной толщины  $1/L$ ; в) спектры ФЛ нанопластинок толщиной 4 монослоя при различных температурах. Спектры аппроксимированы (красная кривая) тремя гауссовыми пиками с максимумами, соответствующими положению светлого экситона (пурпурный цвет), тёмного экситона (голубой цвет) и низкоэнергетического пика (зелёная кривая) [115]

Значение расщепления между тёмными и светлыми экситонами  $\Delta E_{AF}$  в нанопластинках CdSe (сфалерит) обратно пропорционально зависит от толщины  $L$  и составляет величины примерно  $3 \div 6$  мэВ (Рисунок 1.7б).

Излучательная рекомбинация возможна как из состояния светлого экситона, так и тёмного. При этом темп излучательной рекомбинации тёмного экситона слабо зависит от температуры, а темп излучательно рекомбинации светлого экситона может эффективно управляться температурой за счёт термической активации. Длинная компонента биэкспоненциальной зависимости времени излучательной рекомбинации при увеличении температуры от 2,2 К до 70 К сокращается с 82 нс до 0,36 нс, а короткая компонента, ответственная за рекомбинацию светлых экситонов и релаксацию экситонов из верхнего светлого состояния в тёмное, уменьшается по амплитуде и пропадает [115]. Измеренная эволюция спектров ФЛ нанопластинок CdSe с температурой подтвердила, что при минимальных температурах ( $T = 2,2$  К) неравновесная популяция экситонов возвращается в самое низкое тёмное состояние, а максимум спектра ФЛ, интегрированного по времени, соответствует излучению тёмных экситонов (Рисунок 1.7в, верхняя зависимость). С повышением температуры (Рисунок 1.7в, средняя и нижняя зависимости) заселённость светлого экситонного состояния растёт, и максимум излучения смещается в сторону более высоких энергий. Спектры ФЛ аппроксимированы тремя гауссовыми пиками (Рисунок 1.7в) с максимумами, соответствующими положению светлого экситона (пурпурный цвет), тёмного экситона (голубой цвет) и низкоэнергетического пика (зелёная кривая). В дополнение к расщеплению энергии, температурная зависимость спектров ФЛ позволяет теоретически обосновывать в рамках трёхуровневой модели тепловое заселение светлых и тёмных экситонных состояний. Таким образом, в коллоидных нанопластинках CdSe при низких температурах в излучении участвуют как светлые, разрешённые экситонные состояния, так и тёмные запрещённые экситонные состояния, расщеплённые на несколько мэВ [82, 115]. Характерные времена рекомбинации светлых и тёмных экситонов примерно на 2 порядка меньше по сравнению с типичными временами в коллоидных КТ ввиду существенно большей силы осциллятора. Однако отношение времён жизни тёмных и светлых экситонов сохраняется примерно равным для нанопластинок и КТ ( $\approx 50 \pm 15$ ). Это позволило сделать вывод об универсальном механизме рекомбинации тёмных экситонов. В литературе есть предположения о рекомбинации тёмных экситонов непосредственно посредством однофотонных процессов. [17, 18, 52, 117-121] при смешивании тёмных и светлых состояний, однако это не согласуется с низкотемпературными измерениями в наноразмерных системах, в которых отношение времён должно было бы существенно зависеть от типа локализации и

размера наноструктуры. Механизм переворота спина, необходимый в данном случае для преобразования тёмного экситона в светлый, должен существенно изменяться как и время затухания светлого экситона при переходе от КТ к нанопластинкам. Кроме этого, переворот спина не может быть термически активирован при поглощении фононов (при тепловых энергиях менее 1 мэВ) так как расщепление тёмных и светлых экситонов характеризуется величиной 20 мэВ в КТ малого размера.

Пренебрегая двухфононными процессами, единственным возможным механизмом является одновременное излучение фонона. Это предположение было подтверждено как в коллоидных растворах нанокристаллов, так и в одиночных нанокристаллах при криогенных температурах, обнаруженными акустическими и оптическими повторениями фононов, смещёнными в длинноволновую область от нулевой фононной линии (ZPL) [21, 23, 52, 82, 117, 120, 121]. Энергия фононов в нанокристаллах увеличивается с уменьшением размера структуры, что приводит к уменьшению энергии фононов в нанопластинках по сравнению с КТ, что повторяет тенденцию зависимости расщепления между светлыми и тёмными экситонными состояниями от размера.

Происхождение низкоэнергетической линии в спектрах ФЛ при низких температурах (Рисунок 1.8) все ещё достаточно активно исследуется [122, 123]. Выделяют механизмы излучательной рекомбинации экситонов при участии LO-фононов [122], рекомбинацию заряженных экситонов (трионов) [122], излучение эксимерных состояний в объединённых нанопластинках [124] или рекомбинацию основного экситонного состояния s-состояния [125]. Однако последние работы свидетельствуют, что данный пик в спектре ФЛ нанопластинок CdSe относится к излучательной рекомбинации заряженного экситона (триона) (Рисунок 1.8). В пользу данного объяснения выступают следующие экспериментальные данные: а) пик поглощения при низкой температуре близок к высокоэнергетичной линии излучения, что указывает на излучение основного (нейтрального) экситона, б) разделение энергии между линиями ФЛ изменяется с толщиной нанопластинок и становится больше, чем 25 мэВ (Рисунок 1.8), о которых сообщается для энергий LO-фононов в нанопластинках CdSe [126, 127], в) динамика рекомбинации и её изменение во внешнем магнитном поле сильно различаются для двух линий – заряженных и нейтральных экситонов [115, 128].

Рассчитанный спектр ФЛ нанопластинок с указанием нормированных сил осцилляторов нейтрального светлого экситона (обозначается как X), а также отстроенных в красную область на 5,5 мэВ и 11,3 мэВ положительного (T +) и отрицательного триона (T –), соответственно, представлен на Рисунке 1.9а [129].

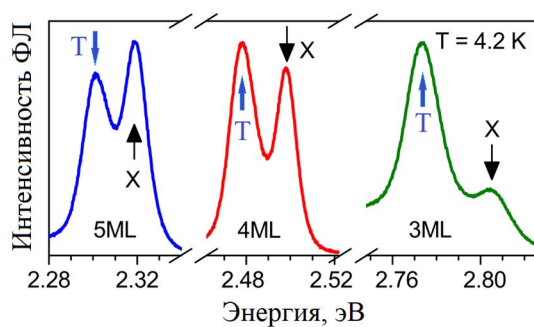


Рисунок 1.8 – спектры ФЛ нанопластинок CdSe толщиной 3,4 и 5 монослоёв при температуре 4.2 К. Чёрными стрелками указаны максимумы, соответствующие ФЛ нейтральных экситонов, синими стрелками указаны максимумы, соответствующие ФЛ заряженных экситонов (трионов) [115]

На Рисунке 1.9б показаны все возможные оптические переходы трионов с круговой поляризацией, которые разрешены в электрическом диполь-дипольном приближении, т.е. переходы, которые изменяют начальный спин на «+1» (« $\sigma^+$ », красный) или «-1» (« $\sigma^-$ », синий) [128, 130]. Более толстые линии указывают на переходы с подуровней с более высокой заселённостью, которые преобладают в излучении. В CdSe дырочные и электронные  $g$ -факторы имеют противоположные знаки,  $g_h < 0$  и  $g_e > 0$ , что означает, что электрон со спином  $-1/2$  и дырка со спином  $-3/2$  являются низкоэнергетическими состояниями. Отрицательно заряженные трионы состоят из двух электронов в синглетном состоянии; следовательно, только  $g$ -фактор дырки определяет расщепление Зеемана, так что самый низкий преимущественно заполненный подуровень обладает спином  $-3/2$  (Рисунок 1.9б, слева). Излучение с данного подуровня имеет « $\sigma^-$ » круговую поляризацию. Положительно заряженные трионы имеют две дырки в синглетном состоянии, и, следовательно, только  $g$ -фактор электрона определяет расщепление Зеемана (Рисунок 1.9б, справа). Самый низкий преимущественно заполненный подуровень обладает спином  $-1/2$ , а разрешённый оптический переход имеет « $\sigma^+$ » круговую поляризацию.

Излучение трионов с интенсивностями, сопоставимыми с интенсивностью излучения нейтральных экситонов, подтверждалось и в исследовании одиночных нанопластинок CdSe при криогенных температурах [129] (Рисунок 1.9в). Динамика носителей в нанопластинках ввиду одномерного ограничения движения экситонов характеризуется быстрой излучательной рекомбинацией, сопоставимой со скоростью Оже-рекомбинации, что приводит к интенсивному излучению трионов.

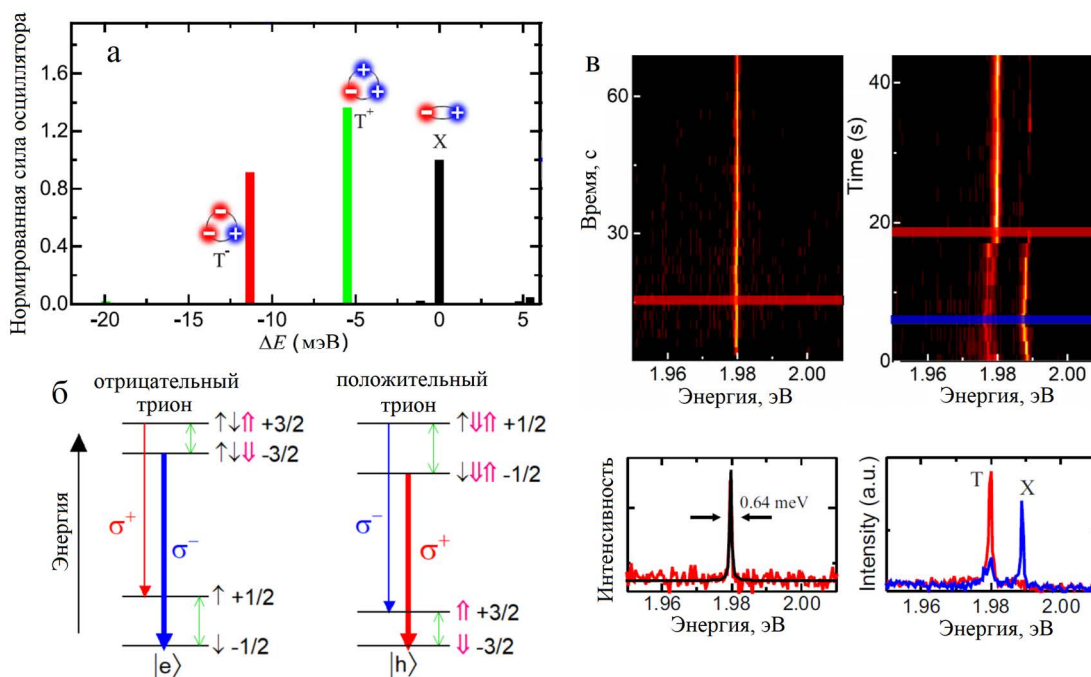


Рисунок 1.9 – а) нормированная сила осциллятора нейтрального экситона и заряженных экситонов в нанопластинках CdSe [129]; б) энергетические схемы структуры спинового расщепления уровня и оптических переходов для отрицательно и положительно заряженных трионов в магнитном поле для нанопластинок CdSe с  $g_h < 0$  и  $g_e > 0$  [130]; в) временные последовательности спектров ФЛ при времени интегрирования 2 секунды двух одиночных нанопластинок, измеренных при 5 К: на левом изображении и спектре, интегрированном по изображению, наблюдается один пик, соответствующий излучению триона; на правом изображении и спектре, интегрированном по изображению, наблюдаются две спектральные особенности, соответствующие излучению нейтрального экситона и триона [129]

Преимуществом излучения трёхчастичных отрицательных трионов в нанопластинках CdSe является отсутствие в их структуре оптически тёмного подуровня. При низкой температуре и определённых условиях излучение трионов доминирует в спектре ФЛ [115, 128, 130, 131]. Установлено, что трионы могут образовываться в результате распада биэкситонов за 1,6 пс [131]. Управление концентрацией трионов и временем жизни мощностью возбуждения указывает на то, что они образуются не за счёт механизмов столкновения, типичных для двумерных материалов, а скорее за счёт переноса мономолекулярных дырок. Кроме этого, продемонстрировано, что энергия связи трионов может варьироваться от 36 мэВ до 18 мэВ при уменьшении соотношения сторон нанопластинок и при одновременном уменьшении отношения сил осциллятора трионов к экситонам [132]. В отличие от сферических КТ, сила осциллятора трионов в нанопластинках при низкой температуре

меньше, чем у экситона. Радиусы Бора триона и экситона изменяются в зависимости от поперечного размера (например, для триона от 3,5 до 4,8 нм).

Помимо этого, нанопластинкам, как и КТ, характерен эффект мерцания ФЛ, причём было показано, что вероятность «off» периодов мерцания, как и в КТ, подчиняется степенному закону [17], что может указывать на схожую причину мерцания. Времена интервалов мерцания в нанопластинках характеризуются десятками миллисекунд. Наиболее распространённой версией мерцания ФЛ в нанопластинках, как и в КТ, выступает захват носителей заряда на поверхностные дефекты наноструктуры, при котором нанокристалл переходит в состояние «off», переставая излучать до момента возвращения нанопластинки в нейтральное состояние. Участие заряженных ловушек на поверхности в динамике ФЛ нанопластинок было исследовано в работах [133]. Было показано, что мерцание в нанопластинках может быть практически полностью подавлено при снижении температуры до 20 К и при возбуждении светом низкой интенсивности [17, 134]. В нанопластинках с оболочкой CdSe/CdZnS может быть достигнут квантовый выход 80% при комнатной температуре. Как и в случае сферических КТ, создание оболочки приводит к существенным изменениям в оптических свойствах нанопластинок. Так в случае измерения ФЛ одиночных гетероструктурных нанопластинок ядро/оболочка CdSe/CdZnS с высоким квантовым выходом было обнаружено значительное снижение периодичности мерцания. Прерывистость излучения полностью исчезала при температуре 20 К при низкой мощности возбуждения, а квантовый выход становился близким к 100% [134].

Присутствие тонкой структуры экситонов в нанопластинках CdSe, участие трионов в излучательной рекомбинации, а также явление мерцания ФЛ находят свое отражение в кинетике ФЛ. Мультиэкспоненциальная временная зависимость ФЛ указывает на наличие конкуренции излучательной рекомбинации нейтральных и заряженных экситонов и безызлучательных механизмов релаксации, характеризующихся захватом носителей заряда на поверхностные уровни и Оже-рекомбинацией экситонов при возбуждении уже захваченных на поверхностные состояния носителей заряда [18, 82, 90, 92, 133, 135]. При снижении температуры от 300 К до 6 К время жизни излучательной рекомбинации снижается от нескольких наносекунд на порядок [73], с одновременным увеличением интенсивности ввиду гигантской силы осциллятора в нанопластинках CdSe [89]. При этом время термализации электронов и дырок в зонах сопоставимо с объёмными полупроводниками и составляет времена  $1\div 100$  пс [136-138]. Темп внутризонной релаксации носителей заряда по зоне проводимости в нанопластинках существенно превосходит скорость термализации в КТ из-за характерного эффекта «бутылочного горлышка» в атомоподобных системах [19, 138-140].



### 1.3 Оптические свойства несферических, легированных и гетероструктурных нанокристаллов CdSe

#### 1.3.1 Оптические свойства наностержней и нанотетраподов

Коллоидный синтез позволяет создавать нанокристаллы с выделенным направлением роста, что позволяет исследовать не только нанокристаллы сферической формы (КТ), но и несферические нанокристаллы, вытянутые по одному направлению (наностержни [141-143]), самосборки наночастиц [144] или нанокристаллы более сложной морфологии – тетраподы [145, 146] и октаподы [147].

Изменение морфологии приводит к изменению положения оптических переходов из-за нарушения электронных и дырочных состояний, дополнительно необходимо учитывать конечную высоту потенциального барьера. Несферичность КТ приводит к изменению расщепления дырочных подзон и их очередность [148], например, в эллипсоидальных КТ с малым радиусом уровень  $1S_{1/2}$  становится дырочным уровнем.

При расчёте ширины запрещённой зоны в наностержнях, а также энергии оптических переходов и силы осциллятора в первую очередь зависят от толщины наностержня [149, 150]. При использовании приближения цилиндрической потенциальной ямы были рассчитаны поправки к значениям энергии квантово-размерных уровней наностержней различной длины относительно сферических КТ с таким же радиусом [149]. Кроме этого, в наностержнях с достаточно малым радиусом подтверждается ранее рассчитанное изменение порядка дырочных уровней для эллипсоидальных КТ по сравнению со сферическими КТ [151, 152].

В нанокристаллах в форме тетраподов оптические свойства определяются как размером ядра, так и толщиной отростков, при этом длина отростков не сильно сказывается на структуре энергетических уровней в данных нанокристаллах [153]. Диаметр ядра тетрапода определяется энергия первых трёх возбуждённых состояний, а начиная с четвёртого уровня энергии основной вклад определяется диаметром отростков [154]. Ввиду того что основное состояние тетрапода определяется размером ядра, то спектры ФЛ и поглощения нанотетраподов при комнатной температуре практически совпадают со спектрами сферических КТ того же радиуса.

### *1.3.2 Гетероструктурные квантовые точки: тип локализации, оптические свойства*

Как отмечалось в Разделе 1.1.3, коллоидный синтез позволяет выращивать нанокристаллы не только различной формы, но гетероструктурные КТ, повышая их квантовый выход [155], стабильность и монодисперсность [156-159]. С уменьшением размеров КТ увеличивается доля атомов, составляющая поверхности нанокристалла, как следствие увеличивается количество оборванных связей и соответствующих им энергетических состояний [160]. Пассивация органическими молекулами ТОРО (триоктилфосфин оксид) или ТОР (триоктилфосфин) приводит к существенной пассивации поверхностных дефектов и снижает подверженность к окислению КТ [161]. Роль оболочки состоит в противодействии деформации нанокристалла, сохранении формы и размера КТ, и как следствие, уменьшении количества внутренних дефектов (дислокаций).

Следующим шагом к увеличению стабильности, уменьшению вклада поверхностных состояний и модификации оптических свойств КТ стал синтез гетероструктурных наночастиц, состоящих из ядра и оболочки [162]. Варьированием размера нанокристаллов возможно контролировать как локализацию электронов и дырок в частях гетероперехода, так и изменять оптические свойства КТ – спектр поглощения и ФЛ, времена излучательной и безызлучательной рекомбинации типа Оже [163], энергию взаимодействия экситонов [164]. Для создания гетероструктурных наночастиц важно использовать не только материалы с заданными энергетическими параметрами, но и материалы со схожими постоянными кристаллической решётки, иначе большая разница постоянных решёток двух полупроводников приведёт к образованию дефектов из-за механических деформаций. С другой стороны, используя механические напряжения можно изменять ширину запрещённых зон и положения энергетических состояний, достигая значений, недоступных в ненапряжённых кристаллах. Обратная пропорциональность потенциала деформации и плотности электронных и дырочных состояний определяет значительно больший сдвиг электронных уровней по сравнению с дырочными [165]. Напряжение кристаллических решёток, как правило, ядер КТ [166] может приводить к столь высокому изменению ширины запрещённой зоны, что становится возможным изменение типа гетероперехода.

Использование разных полупроводниковых материалов для ядра и оболочки с различными ширинами запрещённых зон позволяет создавать КТ с контролем локализации электронов и дырок. На Рисунке 1.10 представлена энергетическая диаграмма ряда полупроводниковых соединений  $A_2B_6$ . Выбор пары материалов ядро/оболочка, а также радиуса ядра и толщины оболочки определяют преимущественную локализацию электрона и

дырки – в какой части гетероструктурной КТ будет расположен низший электронный уровень и наивысший дырочный (Рисунок 1.11). При локализации электрона и дырки в ядре, говорят о гетероструктуре первого типа (Рисунок 1.11а), в оболочке – инвертированного первого типа. Если электрон и дырка локализуются в разных частях гетроструктуры, то данная КТ соответствует второму типу локализации (Рисунок 1.11б).

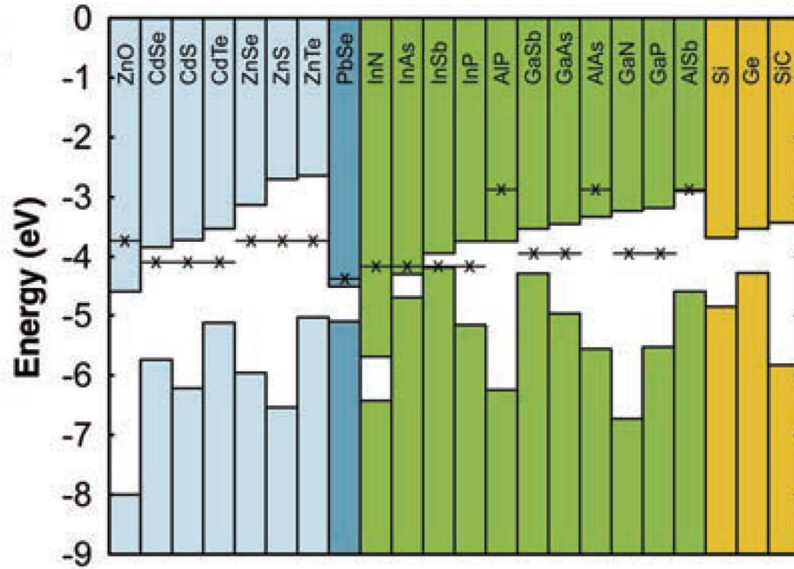


Рисунок 1.10 – энергетическая диаграмма объёмных полупроводников  $A_2B_6$  с указанием положения краёв зон относительно уровня энергии электрона в вакууме [167]

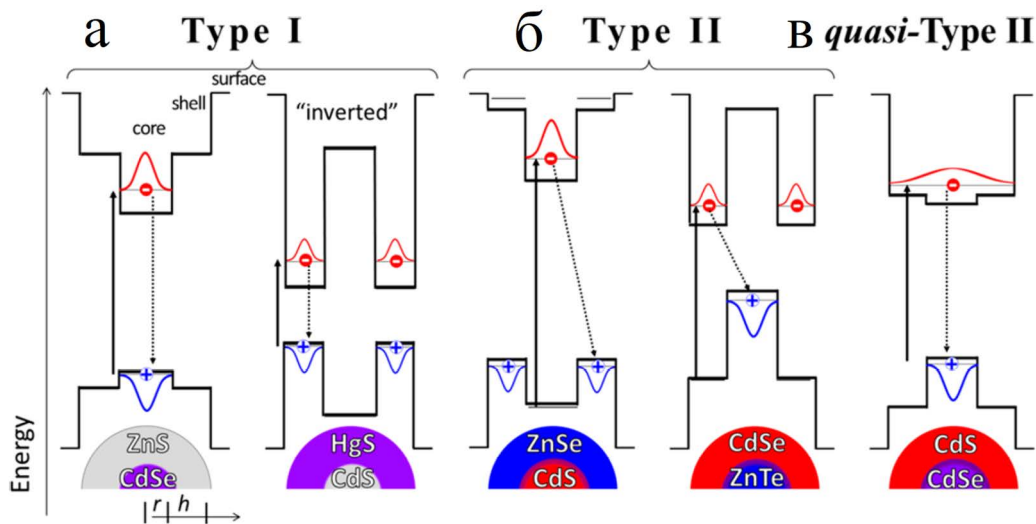


Рисунок 1.11 – энергетическая диаграмма гетероструктурных КТ тип-I и инвертированный тип I (а), тип II (б), квази-тип II (в). Локализация ВФ электронов и дырок схематично отображена красными и синими кривыми, соответственно. Чёрная сплошная стрелка соответствует поглощению, чёрная пунктирная стрелка обозначает ФЛ [168]

Дополнительно выделяется квази-второй тип (Рисунок 1.11в) в случае, когда один из носителей делокализован по всей гетероструктурной КТ, а второй заключён либо в ядре, либо в оболочке. В объёмных полупроводниках помимо гетеропереходов первого типа и второго типа, отдельно определяется третий тип, в котором рассогласование зон соответствует второму типу, но без их перекрытия, и четвёртый тип, относящийся к границе с бесщелевым полупроводником.

Тип локализации носителей заряда в гетероструктурных КТ существенно сказывается на их оптических свойствах. В КТ с первым типом локализации возбуждённые электроны и дырки, в первую очередь, заполняют уровни с меньшей энергией в ядре за счёт меньшей по сравнению с оболочкой шириной запрещённой зоны (Рисунок 1.11а). Поэтому в подобных КТ спектр оптического поглощения и ФЛ, в первую очередь, зависят от радиуса ядра и его материала [169]. Таким образом, более широкозонная полупроводниковая оболочка предназначена для пассивации оборванных связей ядра, существенно снижая количество уровней в запрещённой зоне и увеличивая квантовый выход и интенсивность ФЛ [29]. Из-за проникновения ВФ электронов в оболочку гетероструктурных КТ CdSe/ZnS и CdSe/CdS максимум спектра поглощения, относящийся к основному экситонному переходу, и ФЛ могут сдвигаться в длинноволновую область относительно однокомпонентных КТ CdSe того же радиуса. Амплитуда данного сдвига определяется взаимным рассогласованием зон материалов ядра и оболочки, влияющем на высоту барьера, и толщиной оболочки.

В КТ с инвертированным первым типом локализации (ZnSe/CdSe [170], CdS/CdSe, CdS/HgS) возбуждённые электрон и дырка стремятся занять состояния в более узкозонной оболочке (Рисунок 1.11а). В работах [163, 171] экспериментально и теоретически исследована зависимость локализации носителей заряда, длины волны ФЛ и спектра экситонного поглощения в КТ с малым ядром ZnSe от толщины оболочки CdSe (Рисунке 1.12). В случае тонкой оболочки электроны и дырки делокализованы в ядре и оболочке, и расположение экситонных уровней управляется размером ядра КТ аналогично гетероструктуре первого типа (Рисунок 1.12а). При достаточно толстой оболочке низший электронный и высший дырочный уровень локализуются в оболочке, толщина которой становится ответственной за край экситонного поглощения и ФЛ (Рисунок 1.12) [171]. В КТ ZnSe с промежуточным значением ширины оболочки CdSe низший электронный уровень локализуется в оболочке, а высший дырочный уровень остаётся делокализованным в ядре и оболочке, тем самым возбуждённые электрон и дырка пространственно разделяются относительно границы гетероперехода, что соответствует второму типу локализации.

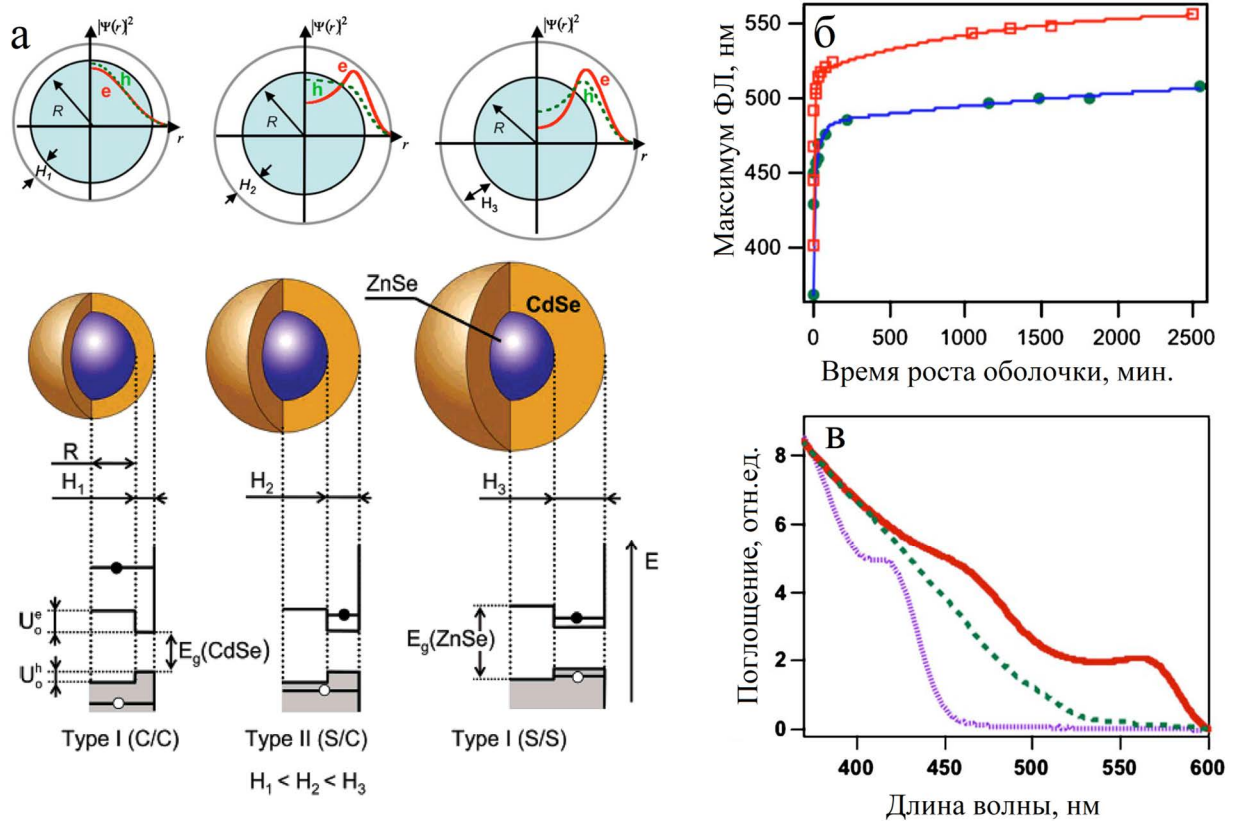


Рисунок 1.12 – а) схематичное изображение распределения ВФ носителей заряда и энергетической схемы уровней в гетероструктурной КТ ZnSe/CdSe в зависимости от толщины оболочки [163, 171]; б) зависимость длины волны максимума ФЛ от толщины оболочки при формировании КТ II типа (полные круги) и I типа (открытые квадраты) – две зависимости соответствуют двум различным долям прекурсоров Cd и Se по отношению к ядрам ZnSe с радиусом 1,5 нм; в) спектры поглощения нанокристаллов для трёх различных толщин оболочки, соответствующим трём различным режимам локализации: тип I (короткая пунктирная линия, ядро-ядро), тип II (пунктирная линия, ядро-оболочка) и инвертированный тип I (сплошная линия, оболочка-оболочка) [163]

КТ второго типа характеризуются примерно равной шириной запрещённой зоны ядра и запрещённой зоны оболочки, но обладают различными значениями энергии относительно уровня энергии электрона в вакууме, что приводит к пространственному разделению электрона и дырки, локализованных в различных частях гетероструктурных КТ типа ядро-оболочка (Рисунок 1.116) [172]. К такому типу нанокристаллов относятся КТ ZnTe/CdSe, CdTe/CdSe, ZnTe/ZnSe, CdS/ZnSe, CdSe/CdTe. Пространственное разделение электрона и дырки приводит к малому значению интеграла перекрытия ВФ электрона и дырки, и как

следствие, снижению вероятности излучательной рекомбинации с одновременным ростом времени жизни возбуждённых экситонов вплоть до сотен наносекунд [173].

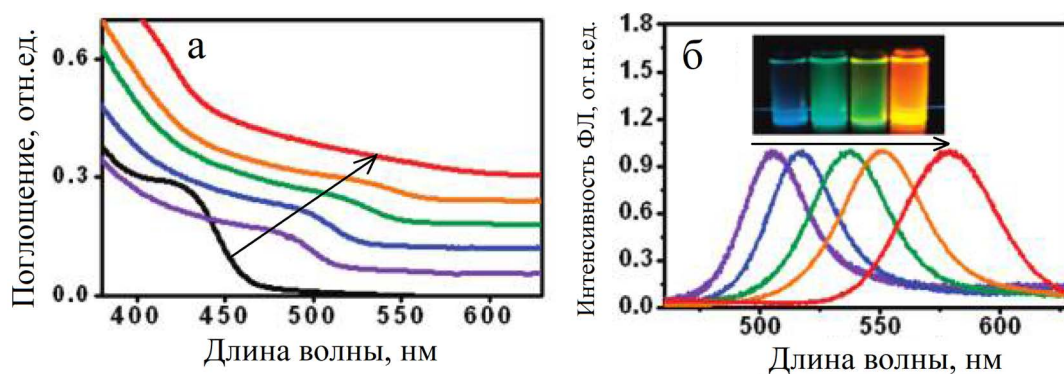


Рисунок 1.13 – спектры поглощения (а) и ФЛ (б) КТ ZnTe/ZnSe (чёрные стрелки указывают на увеличение толщины оболочки) [172]

В КТ второго типа существенное влияние на оптические свойства оказывают параметры оболочки. Так, например, энергия нижнего электронного уровня, локализованного в оболочке КТ ZnTe/ZnSe, и интенсивность поглощения основного экситонного перехода уменьшаются с ростом толщины оболочки [172]. Интересно, что край экситонного поглощения преобразуется в длинный «хвост» без явных особенностей (локальных максимумов) (Рисунок 1.13а), однако, спектр ФЛ не уширяется (Рисунок 1.13б). Формирование непрямого экситона в КТ со вторым типом локализации носителей заряда сопровождается снижением интенсивности экситонного поглощения и силы осциллятора соответствующего перехода. При этом эффективная ширина запрещённой зоны уменьшается, сдвигая спектр ФЛ в длинноволновую область. Край экситонного поглощения определяется положением нижнего электронного уровня, локализованного в оболочке и верхнего дырочного уровня, локализованным в ядре, что позволяет создавать КТ с эффективной шириной запрещённой зоны меньше ширин запрещённых зон обоих полупроводников гетероперехода. Кроме этого, на энергию непрямого экситона влияет наведённое электрическое внутреннее поле, возникающее при возбуждении пространственно разделённых электрона и дырки в КТ второго типа. При этом, кинетика излучательной рекомбинации характеризуется мультиэкспоненциальной зависимостью [173], что объясняется дополнительными каналами релаксации через дефектные состояния, а наведённое поле может влиять на положение линий в спектре ФЛ мультиэкситонов [164] и энергию связи биэкситонов [174].

При совпадении в пределах нескольких тепловых энергий доньев зон проводимости материалов ядра и оболочки образуется электронный уровень, делокализованный по всей наноструктуре, а существенное отличие в ширинах запрещённых зон приводит к локализации дырочного уровня в ядре. (Рисунок 1.11в). Такие гетероструктурные КТ относят к квази-второму типу, которым соответствуют пары полупроводниковых материалов PbSe/CdSe, CdSe/CdS и др. Ввиду образования электронного делокализованного уровня по всей гетероструктурной КТ длина волны максимума ФЛ и поглощения будут характеризоваться красным сдвигом при росте оболочки [64]. Данные гетероструктурные КТ проявили высокую стабильность (сохранение и даже увеличение квантового выхода) при воздействии на них дневного света и окисдации. Важно отметить, что КТ, как и упомянутые ранее КТ ZnSe/CdSe, могут менять тип локализации носителей заряда при варьировании радиуса ядра и толщины оболочки. Квантовый выход КТ CdSe/CdS первого типа и квази-второго сопоставимы.

### *1.3.3 Модификация оптических свойств нанопластинок при создании гетеропереходов*

Как и для коллоидных КТ CdSe, создание оболочки на поверхности нанопластинок CdSe способно увеличить квантовый выход нанопластинок (вплоть до 80% [134]) за счёт снижения количества поверхностных дефектов и увеличения фотостабильности, а также управлять их оптическими свойствами [175]. Одним из наиболее распространённых материалов оболочки нанопластинок CdSe выступает CdS, ZnS и CdZnS [176]. При этом коллоидный синтез позволяет покрывать оболочкой обе латеральные поверхности нанопластинок – получение гетероструктурных нанопластинок ядро-оболочка, а также производить рост «по кромке», то есть перпендикулярно плоскости нанопластинок – получение нанопластинок ядро-корона.

Рост оболочки в нанопластинках CdSe/CdS (или CdSe/CdZnS) типа ядро-оболочка приводит к длинноволновому сдвигу экситонных переходов [134] (Рисунок 1.14б), который также определяется отстройкой краёв зон полупроводниковых материалов ядра и оболочки. Так, например, положение основных экситонных переходов в нанопластинках CdSe с одним монослоем оболочки CdS и тремя монослоями оболочки ZnS практически совпадает из-за различного типа локализации электронной ВФ в оболочку [177]. Смещение потолков валентных зон пар полупроводников CdSe-CdS и CdSe-ZnS отличается не сильно и составляет около 0,7 эВ [178] и 0,6 эВ [179] при существенном различии отстроек доньев зон проводимости 0,02 эВ и 1,27 эВ, соответственно.

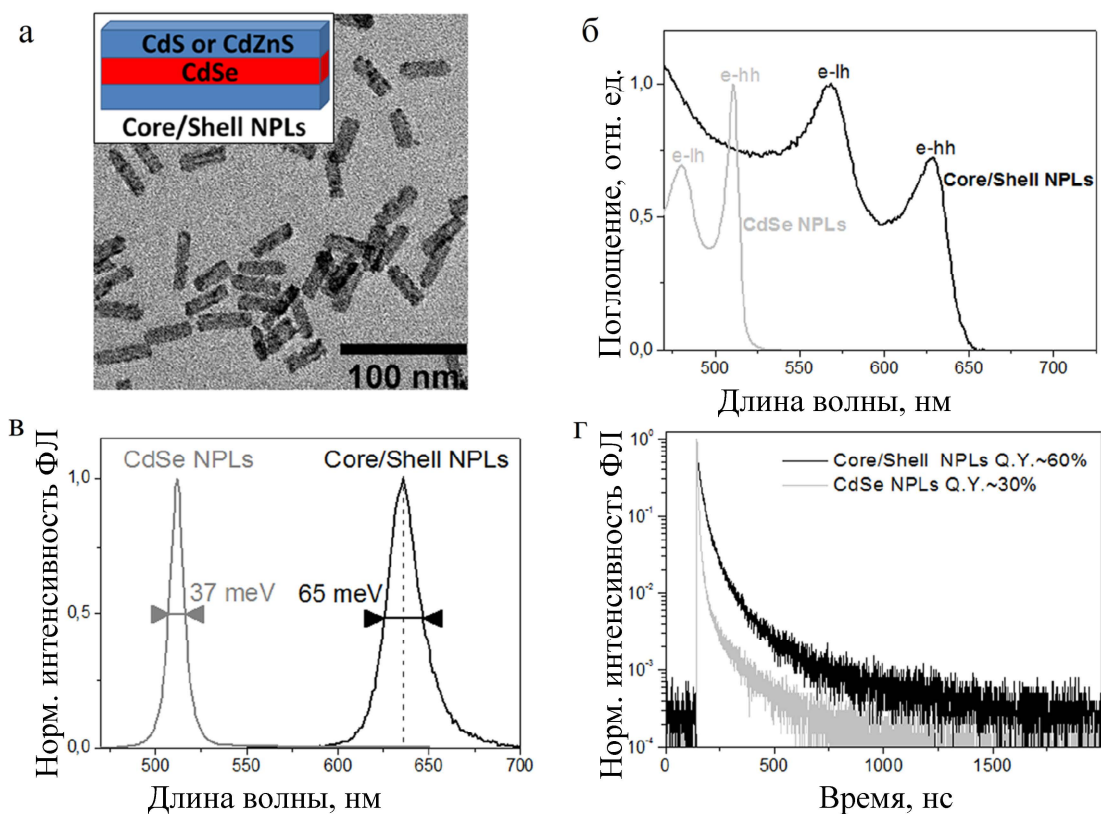


Рисунок 1.14 – ПЭМ-изображения нанопластинок (а) – на вставке: схематичное изображение гетероструктурных нанопластинок; спектры поглощения (б), спектры ФЛ (в) и динамика затухания ФЛ (г) нанопластинок CdSe и CdSe/CdZnS [134]

При создании оболочки ширина спектра ФЛ увеличивается (Рисунок 1.14в), однако, это не связано с увеличением дисперсии размеров нанопластинок ядро-оболочка, так как ширина спектра ФЛ коллоидного раствора нанопластинок сопоставима с шириной спектра ФЛ одиночной нанопластины [134]. Основным механизмом уширения линии ФЛ нанопластинок может выступать сильное электрон-фононное взаимодействие. Для нанопластинок типа ядро-оболочка характерна несимметричность спектра ФЛ, что может указывать на образование уровней ловушек заряда. Такие уровни образуются из-за локальных морфологических и структурных флуктуаций, формирующихся при создании оболочки. Рост оболочки приводит к увеличению времени излучательной рекомбинации (Рисунок 1.14г) из-за уменьшения перекрытия ВФ электрона и дырки при создании гетероструктурного нанокристалла квази-второго типа с локализованной в ядре дыркой и делокализованным по всей толщине нанопластины электроном [134].

Нанопластины ядро-корона CdSe/CdS обладают равной толщиной ядра и короны [127, 180], так как корона является продолжением ядра в латеральном направлении. В таких



гетероструктурных нанопластинках CdSe/CdS при росте короны CdS положение экситонных переходов ядра CdSe сохраняется. Спектр ФЛ определяется положением экситонных уровней ядра, при этом поглощение зависит как от ядра, так и от короны (Рисунок 1.15). Нанопластинки типа ядро-корона CdSe/CdS называют концентраторами экситонов. Это связано с тем, что дырки, локализованные в ядре CdSe (гетероструктура CdSe/CdS квази-второго типа локализации), из-за большой энергии связи притягивают электроны, возбуждаемые по всей площади нанопластинки, а образованные экситоны рекомбинируют в ядре. Таким образом, поглощением, связанным с короной CdS, можно управлять её размером (Рисунок 1.15б).

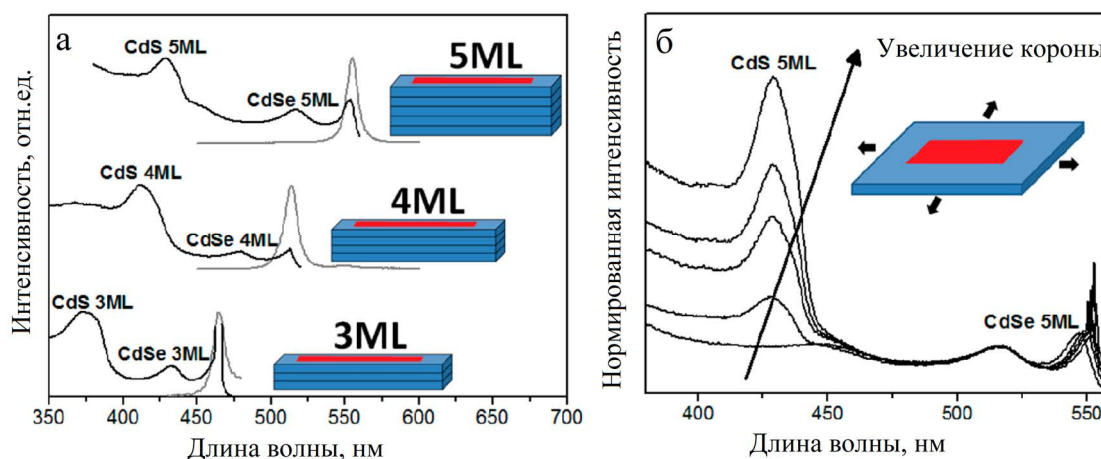


Рисунок 1.15 – а) спектры поглощения (чёрные линии) и спектры ФЛ (серые линии) для нанопластинок ядро-корона CdSe/CdS с разной толщиной; б) зависимость спектров поглощения нанопластинок CdSe/CdS от размера короны [180]

В отличие от нанопластинок ядро/оболочка, в нанопластинках ядро/корона кинетика экситонов, в первую очередь, определяется площадью ядра. При схожих площадях короны и ядра, с ростом температуры время излучательной рекомбинации экситонов увеличивается (Рисунок 1.16а), а интенсивность ФЛ снижается. В случае малого размера ядра по сравнению с короной, время жизни экситонов уменьшается с ростом температуры (Рисунок 1.16б), а интенсивность ФЛ возрастает. Кинетика ФЛ при низких температурах в таких структурах описывается двухэкспоненциальным спадом, что часто встречается в коллоидных КТ [23]. Объяснение моно-экспоненциального затухания ФЛ связано с малой величиной энергетического зазора между светлыми и тёмными экситонами (менее 2 мэВ) [114]. Двухэкспоненциальная кинетика ФЛ при низких температурах в нанопластинках с малым размером ядра объясняется увеличением зазора между светлыми и тёмными экситонами до 5 мэВ.

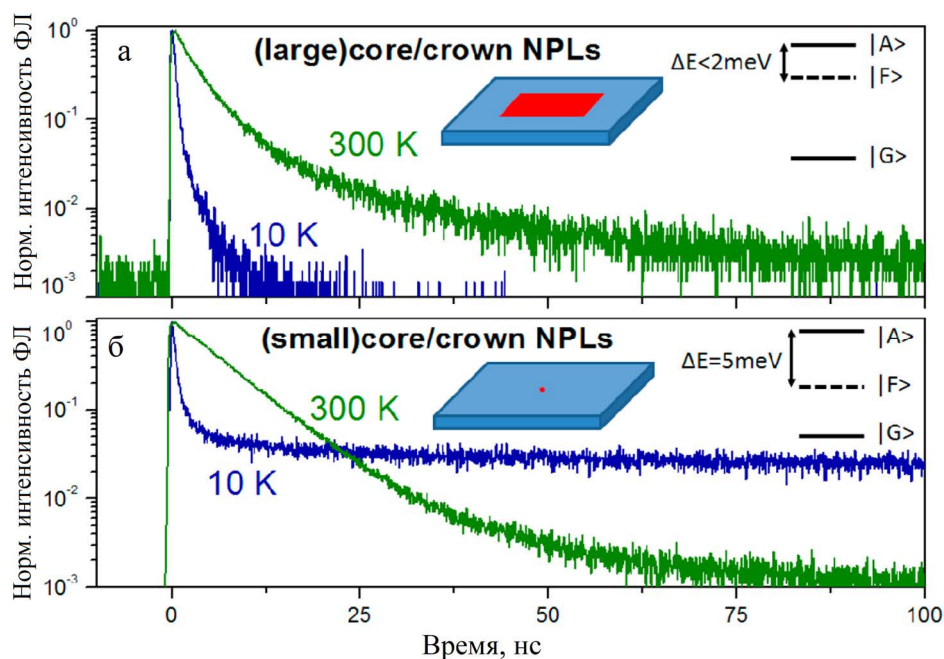


Рисунок 1.16 – кинетика ФЛ нанопластинок типа ядро-корона CdSe/CdS с большими (а) и малыми (б) поперечными размерами ядра при температурах 10 К и 300 К [114]

### 1.3.4 Оптические свойства легированных квантовых точек и нанопластинок на основе селенида кадмия

Легирование объёмных полупроводников является одним из ключевых методов управления оптическими их свойствами для решения конкретных задач оптоэлектроники. Свойства легированных нанокристаллов и объёмных полупроводников могут существенно отличаться. Так, в КТ малого размера (менее 2 нм) концентрация легирования характеризуется  $\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$  уже при внедрении всего одного атома, что в случае объёмного материала считается сильным легированием [181]. В последние несколько десятилетий было проведено значительное количество исследований в области легированных нанокристаллов. Легированные коллоидные КТ и нанопластины CdSe являются перспективными материалами для люминесцентных солнечных концентраторов, поскольку их спектры излучения могут достаточно точно контролироваться с обеспечением необходимого стоксова сдвига. Помимо управления длиной волны ФЛ и стоксовым сдвигом, легирование атомами меди нанопластинок обеспечивает квантовую эффективность, близкую к единице (до  $\approx 97\%$ ) при высоком значении поперечного сечения поглощения [182].

Легирование магнитными примесями (Mn, Co, Ni) позволяет управлять и получать новые магнитооптические и спиновые эффекты [183-187]. Частичное заполнение электронных оболочек магнитных примесей приводит к формированию магнитно-активных уровней в

нанокристаллах. В КТ CdSe:Mn примесный уровень атома магния располагается в запрещённой зоне, а в объёмном полупроводнике – в зоне проводимости. Влияние обменного взаимодействия магнитных моментов атомов магния с магнитными моментами носителей заряда в КТ увеличивает время жизни экситонной ФЛ до величин порядка нескольких микросекунд при комнатной температуре [188]. В гетероструктурных нанопластинках CdSe/CdS легированных атомами  $\text{Co}^{2+}$  сообщается об обменном sp-d взаимодействии между легирующими атомами и носителями заряда [187].

Легирование КТ и нанопластинок CdSe примесями с отличающейся от замещаемых ионов кристаллической решётки валентностью (неизовалентные центры, Ag, Cu, In) [189-192] также позволяет получать новые магнитооптические эффекты, один из которых заключается в светоиндуцированном превращении немагнитных ионов  $\text{Ag}^+$  в  $\text{Ag}^{2+}$  с ненулевым магнитным моментом [192].

Для получения интенсивной и широкой полосы ФЛ в красной и ближней ИК-области активно исследуется легирование КТ и нанопластинок атомами меди. Коллоидный синтез позволяет создавать нульмерные и двумерные нанокристаллы CdSe с краем поглощения в видимом диапазоне длин волн и спектром ФЛ в диапазоне длин волн 600-1000 нм. Атомы меди выступают естественной примесью, для полупроводников типа  $\text{A}_2\text{B}_6$ , (в т.ч. CdSe), которая встраивается без образования кластеров. Так как встраивание атомов Cu в узел кристаллической решётки CdSe энергетически выгоднее, чем встраивание в междоузлье, примесные атомы Cu замещают атомы Cd [193]. В объёмном полупроводнике CdSe акцепторный уровень отстроен от потолка валентной зоны на величину примерно 0,65 эВ. Кроме этого, есть мелкие донорные примесные уровни [194]. Захват дырок на медный примесный уровень является наиболее вероятным ввиду большего на 5 порядков сечения захвата дырки по сравнению с электроном ( $\sim 10^{-13} \text{ см}^2$  и  $\sim 10^{-18} \text{ см}^2$ , соответственно) [195]. Выделяют три вида излучательной рекомбинации легированных медью полупроводников типа  $\text{A}_2\text{B}_6$  (Рисунок 1.17): 1) механизм Шена-Клазенса – излучательная рекомбинация возбуждённого электрона и на дырки, захваченной на акцепторный уровень, 2) механизм Ламбе-Клика – рекомбинация электрона, захваченного на донорный уровень, и возбуждённой дырки, 3) механизм Преснера-Вильяма-Эппла – донорно-акцепторная ФЛ фотовозбуждённых электрона и дырки, захваченных на донорный и акцепторный уровень, соответственно [196].

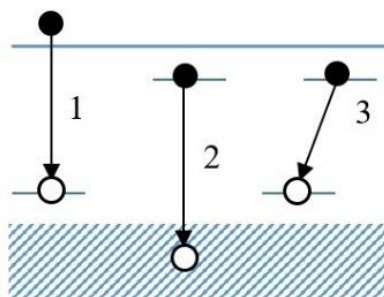
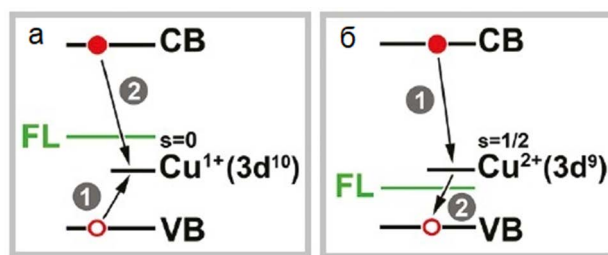


Рисунок 1.17 – механизмы ФЛ легированных медью объёмных полупроводников: 1) Шена-Клазенса – рекомбинация с участием свободного электрона зоны проводимости и дырки, локализованной на примесном уровне; 2) Ламбе-Клика – рекомбинация с участием локализованного на примесном уровне электрона со свободной дыркой в валентной зоне; 3) Преснера-Вильяма-Эппла – рекомбинация с участием локализованных на примесных уровнях электрона и дырки [196]

В работах, посвящённых исследованию легированных медью коллоидных КТ и нанопластинок  $A_2B_6$ , сообщается о возможности различного зарядового состояния атомов меди, отчего зависит механизм медной ФЛ. В работах, указывающих на начальную степень окисления меди «+1» [182, 197-199], оболочка  $3d^{10}$  иона  $Cu^{+1}$  полностью заполнена и является оптически пассивной, не влияет на процессы излучательной рекомбинации. Однако, при фотовозбуждении ион меди  $Cu^{+1}$  может захватить дырку и перейти в оптически активное состояние  $Cu^{+2}$  с неспаренными электронами на оболочке  $3d^9$  (Рисунок 1.18а). В данном случае возможна ФЛ по механизму Ламбе-Клика. Кроме этого, не исключается, что примесный атом меди может сразу иметь степень окисления «+2» [199-201], при котором ФЛ протекает по механизму Шена-Клазенса с последующей безызлучательной релаксацией электрона с примесного уровня в валентную зону (Рисунок 1.18б). Интересно, что в последнем случае ФЛ возможна и без оптического возбуждения при рекомбинации электронов, захваченных на мелкие ловушки вблизи зоны проводимости, и дырок, на акцепторном уровне  $Cu^{+2}$ . При этом примесная ФЛ будет конкурировать с межзонной при фотогенерации электронов и дырок, но экситонная ФЛ может быть подавлена в КТ выбором лигандов.



Цифрами в кругах обозначена последовательность протекания процессов рекомбинации

Рисунок 1.18 – механизмы ФЛ в легированных медью КТ при зарядовых состояниях примеси меди  $\text{Cu}^{+1}$  (а)  $\text{Cu}^{+2}$  (б) [199]

В легированных медью КТ и нанопластинках на основе полупроводников типа  $\text{A}_2\text{B}_6$ , энергетический уровень примеси зафиксирован относительно уровня вакуума в пределах  $\pm 0,05$  эВ, при этом изменяется его глубина в зависимости от материала и размера нанокристалла [202] (Рисунок 1.19).

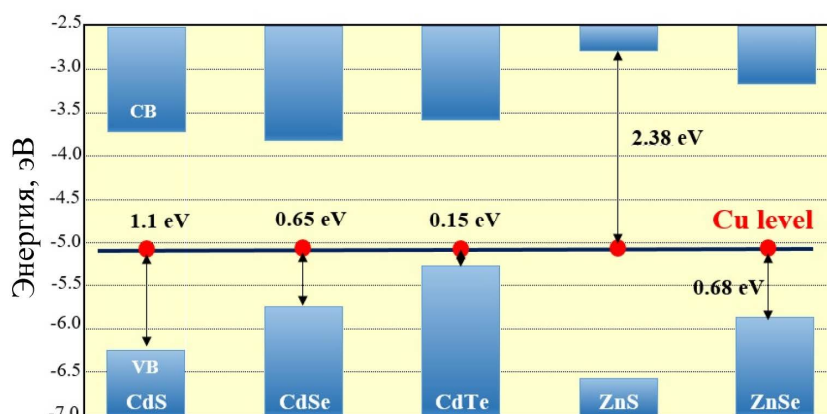


Рисунок 1.19 – положение уровня энергии ионов меди для ряда полупроводников  $\text{A}_2\text{B}_6$  [202]

При внедрении атомов меди в кристаллическую решётку КТ или нанопластинок образуется глубокий акцепторный уровень, зазор между которым и валентной зоной увеличивается с уменьшением размера нанокристалла (Рисунок 1.20а). Таким образом, возможно управлять спектром ФЛ легированных медью КТ, изменяя их размер (Рисунок 1.20б) [200].

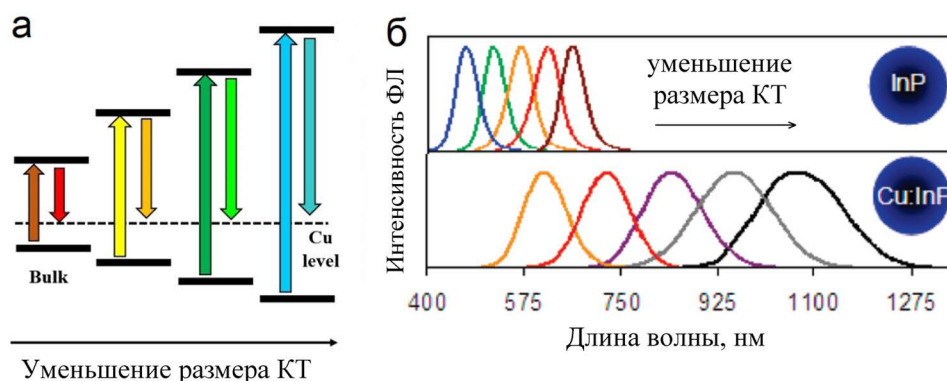


Рисунок 1.20 – а) энергетическая диаграмма легированных медью КТ различного размера [81]; б) спектры экситонной ФЛ нелегированных КТ InP и спектры медной ФЛ легированных медью КТ различного размера [200]

Глубокий акцепторный уровень в КТ приводит к возникновению примесной полосы ФЛ, смещённой в длинноволновую область относительно края поглощения [199] (Рисунок 1.21а). Кинетика ФЛ, связанной с примесными состояниями меди, характеризуется временами порядка сотен наносекунд [197, 199] (Рисунок 1.21б), что превышает время экситонной ФЛ в КТ CdSe на порядок [203]. Время примесной ФЛ существенно возрастает ввиду слабого перекрытия ВФ электрона и дырки, локализованной на глубоком акцепторном уровне, при этом кинетика ФЛ определяется двухэкспоненциальным спадом, медленная составляющая которого может быть влиянием обмена энергии между поверхностными состояниями и ионами меди.

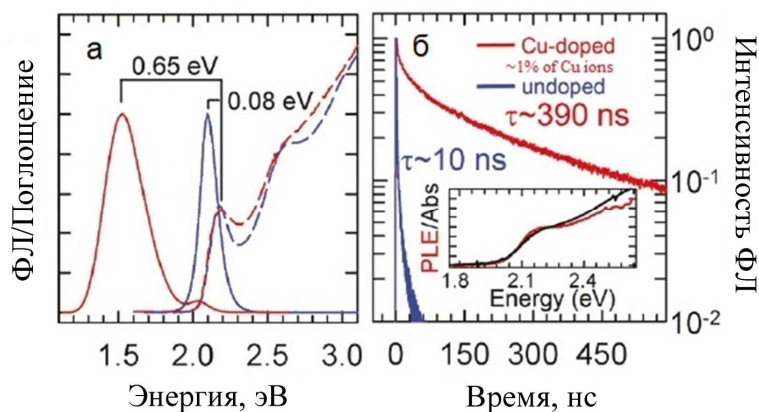


Рисунок 1.21 – а) спектры ФЛ (непрерывная красная линия) и поглощения (пунктирная красная линия) КТ ZnSe/CdSe, легированных медью, и спектры ФЛ (непрерывная синяя линия) и поглощения (пунктирная синяя линия) нелегированных КТ ZnSe/CdSe; б) кинетика излучательной рекомбинации экситонов в КТ ZnSe/CdSe, чистых (синяя кривая) и с примесными атомами меди (красная кривая) [199]

Спектры ФЛ коллоидных растворов КТ, легированных медью часто характеризуются двумя линиями ФЛ, экситонной и примесной [199, 202], что может указывать на наличие в коллоидном растворе как подансамблей КТ с дефектными состояниями, так и бездефектных КТ. При этом интенсивность примесной ФЛ определяется подансамблем КТ с дефектными состояниями, а интенсивность экситонной ФЛ – подансамблем бездефектных КТ. В данном случае предполагается образование зарядового состояния  $\text{Cu}^{+2}$ . При наличии поверхностных ловушек возбуждённая дырка быстро переходит на примесный уровень, блокируя тем самым возможность экситонной рекомбинации, оставляя только возможность ФЛ по модели Шена-Клазенса. В данном случае нельзя судить о количестве введённой меди по отношению интенсивностей экситонной и примесной ФЛ.

Согласно другой интерпретации считается, что примесная и экситонная линии ФЛ относятся к излучению подансамблей легированных и нелегированных КТ, соответственно [204]. В данном случае медь должна характеризоваться начальным зарядовым состоянием  $\text{Cu}^{+1}$ . С увеличением доли введённой меди в коллоидном синтезе, доля нелегированных КТ уменьшается, что отражается в падении интенсивности экситонной ФЛ и росте интенсивности медной ФЛ. Важно отметить, что в нелегированных КТ часто присутствует широкая не экситонная полоса ФЛ, характеризующая затуханием с временами порядка нескольких сотен наносекунд. Данная особенность связана с наличием поверхностных уровней, образованных из-за наличия оборванных связей на поверхности КТ [12]. В предположении, что введённый хотя бы один атом меди в КТ тушит экситонную ФЛ, то по интенсивности экситонной ФЛ, можно оценивать долю легированных КТ в растворе. При соотношении числа атомов Cu к Cd менее 0,5-1% (малое содержание примесных атомов), вероятность  $P_0$  отсутствия иона меди в решётке КТ пропорциональна интенсивности экситонной ФЛ ( $I_{PL}$ ) и определяется из распределения Пуассона:  $I_{PL} \sim P_0 = e^{-xN} = e^{\frac{k}{v_{QD}} v_{Cu}}$  (где  $v_{QD}$  – общее число синтезированных КТ,  $v_{Cu}$  – число введённого прекурсора меди,  $N$  – число атомов кадмия,  $x$  – средняя мольная доля ионов меди в образце,  $k$  – коэффициент распределения атомов меди по всем КТ и реакционной среде. Данные о распределении примесных атомов в КТ CdSe хорошо соотносятся с данными, измеренных прямыми методами. При введении существенно большего числа атомов Cu (отношение числа атомов Cu к Cd больше 0,5-1%), наблюдается отклонение от вышеуказанной зависимости из-за ненулевой вероятности экситонной ФЛ в КТ с ионами меди или с изменением значения коэффициента  $k$ . Количеством введённой меди можно управлять положением линии примесной ФЛ, а также интенсивностью длинноволнового крыла спектра поглощения [205] (Рисунок 1.22а,б). Образование выраженного длинноволнового хвоста поглощения может указывать на формирование

твёрдого раствора  $\text{CdS-Cu}_{2-x}\text{S}$  или соединения  $\text{Cu}_2\text{S}$  с меньшей шириной запрещённой зоны по сравнению с  $\text{CdSe}$  [206].

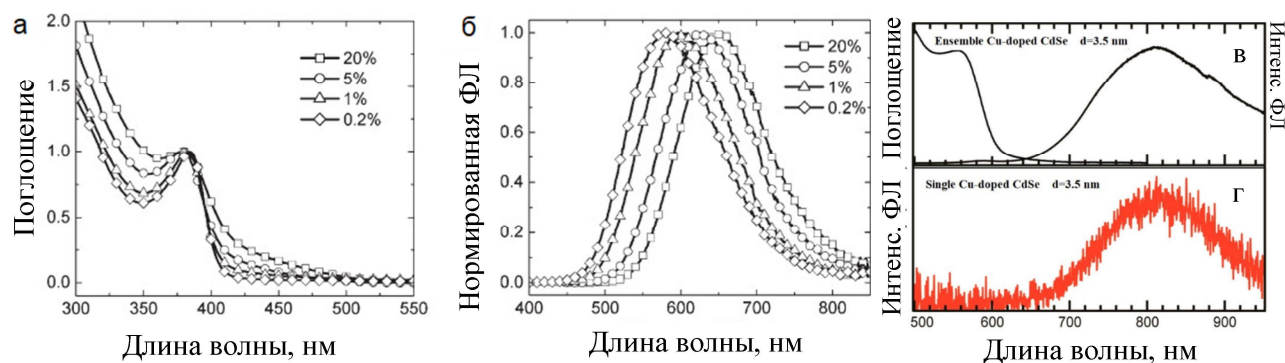


Рисунок 1.22 – спектры поглощения (а) и ФЛ (б) легированных медью КТ  $\text{CdSe}$  равного размера в зависимости от количества введённых атомов меди [205]; г) спектр поглощения и ФЛ коллоидного раствора легированных медью КТ  $\text{CdSe}$ ; спектр ФЛ одиночной легированной медью КТ  $\text{CdSe}$  [198]

Полуширина спектра ФЛ коллоидного раствора легированных медью КТ, сопоставима с полушириной спектра ФЛ одиночной КТ  $\text{CdSe}$  и составляет значения около 0,3 эВ при комнатной температуре (Рисунок 1.22в,г) [198]. Широкая полоса примесной ФЛ в обоих случаях может объясняться влиянием электрон-фононного взаимодействия, ответственного за вибронные колебания (связанные колебания ядер и примесных центров) [207]. Согласованное движение носителей заряда и колебаний ядер могут быть причиной понижения симметрии кристалла, приводящей к значительному уширению спектра ФЛ.



## 1.4 Нелинейно-оптические свойства в полупроводниках пониженной размерности

Первый эксперимент по нелинейной оптике был реализован ещё задолго до появления лазеров. В 1926 году С.И. Вавилов с коллегами [208] опубликовал результаты, посвящённые изучению поглощения, зависящего от интенсивности мощной световой искры при возбуждении уранового стекла в резонанс с разрешённым оптическим переходом. В эксперименте было обнаружено нарушение линейного поглощения, описываемого законом Бугера, что объяснялось модуляцией поглощения из-за конечного времени жизни атома, переведённого в возбуждённое состояние.

При высокой интенсивности возбуждения экситонов в коллоидных КТ, т.е. более одного экситона на каждую КТ, доминирующим нелинейно-оптическим эффектом становится процесс заполнения состояний [10], приводящий к просветлению (существенному уменьшению поглощения) оптических переходов и кулоновское многочастичное взаимодействие, приводящее к сдвигам энергии и изменению силы осцилляторов экситонных переходов [20, 209]. Поскольку термическая депопуляция по нижним уровнями энергии может существенно замедляться из-за их большого разделения, роль заполнения состояний в КТ возрастает по сравнению с объёмными полупроводниками. Кулоновское взаимодействие также усиливается в небольших КТ ввиду кулоновского потенциала пропорционального  $1/R$  ( $R$  – радиус КТ) [210, 211]. Дальнейшее усиление нелинейностей, вызванных кулоновскими электронно-дырочными ( $e-h$ ) взаимодействиями, может произойти в результате захвата одного из носителей (электрона или дырки) на поверхностный уровень, что приводит к образованию сильных локальных электрических полей [20, 212]

### 1.4.1 Процесс заполнения экситонных состояний в квантовых точках

Возбуждение электромагнитной волной высокой интенсивности в резонанс с разрешённым переходом, при котором темп поглощения под действием излучения выше темпа релаксации (безызлучательных и/или излучательных процессов) может приводить к процессу насыщения поглощения. При однофотонном возбуждении нижнего экситонного перехода в КТ  $1S_{h3/2} - 1S_e$  интенсивностью достаточной для заполнения состояний используют модель насыщения системы двух уровней, характеризующуюся временем жизни экситонов (связанных электронов и дырок, на нижнем электронном  $1S_e$  и верхнем дырочном  $1S_{h3/2}$ , соответственно) [213]. Динамика населённости  $n$  электронов при возбуждении перехода с учётом вынужденного и спонтанного излучения, приводящая к изменению

поглощения электромагнитной волны в коллоидном растворе КТ определяется из следующих уравнений [214]:

$$\frac{dn}{dt} = I(x, t)(N - 2n)\sigma - \frac{n}{\tau_{ex}}, \quad (1.27)$$

$$\frac{dI}{dx} = -I(x, t)(N - 2n)\sigma, \quad (1.28)$$

где  $I(x, t)$  – поток фотонов на расстоянии  $x$  в момент времени  $t$ ,  $\sigma$  – сечение поглощения КТ,  $\tau_{ex}$  – время жизни возбуждённого экситона в КТ,  $N$  – количество КТ в единице объёма. Для определения изменения во времени пропускание  $T(\chi_1, \tau)$  коллоидного раствора КТ толщиной  $\chi_1$  во времени  $\tau$ , определяется из уравнений (1.27) и (1.28) в безразмерной форме:

$$\frac{d}{d\tau}(\ln T) + \ln T = 2\beta f(\tau)(1 - T) + \ln T_0, \quad (1.29)$$

где  $\chi_1 = T\sigma x_1 = -\ln T_0 = N\sigma x_1$ ,  $\beta \equiv \sigma I_0 \tau_{ex}$ ,  $\tau \equiv t/\tau_{ex}$  – безразмерное время,  $\sigma$  – сечение поглощения на выбранной длине волны возбуждения,  $I_0$  – поток фотонов возбуждающего излучения на входе в коллоидный раствор КТ,  $T_0$  – пропускание при толщине раствора КТ  $\chi_1$  без учёта нелинейного поглощения,  $f(\tau)$  – функция распределения интенсивности лазерного импульса во времени. Важно понимать, что время жизни фотовозбуждённой электронно-дырочной пары в КТ составляет единицы наносекунд только при умеренных интенсивностях возбуждения, но резко снижается до сотен или даже десятков пикосекунд в режиме возбуждения более одной электронно-дырочной пары на КТ из-за быстрого процесса Оже-рекомбинации [47, 65, 215-217].

Для случая двухуровневой системы, взаимодействующей с околорезонансной электромагнитной волной, квантово-механическая задача решается точно в том числе с учётом смешения и заполнения состояний. Показатель преломления и коэффициент поглощения с учётом расстройки ( $\delta = \omega - \omega_{21}$ ) частоты возбуждающего  $\omega$  и частоты оптического перехода  $\omega_{21}$  определяются по формулам [218]:

$$\alpha = \alpha_0 \frac{1}{1+S+(\delta/\gamma_{21})^2}, \quad (1.30)$$

$$n = 1 - \frac{c\alpha_0(\delta/\gamma_{21})}{\omega} \frac{1}{1+S+(\delta/\gamma_{21})^2}, \quad (1.31)$$

где  $\alpha_0$  – линейный коэффициент поглощения при малых интенсивностях возбуждения (насыщение отсутствует),  $\gamma_{21}$  – спектральная ширина линии,  $c$  – скорость света,  $S = I_0/I_s$  – параметр насыщения,  $I_0$  – интенсивность возбуждающего излучения,  $I_s = \frac{\hbar\omega}{2\sigma\tau_{ex}}$  – интенсивность насыщения. С ростом интенсивности возбуждающего излучения поглощение уменьшается при уширении спектра и сохранении симметричной частотной зависимости,

максимум которой соответствует частоте оптического перехода  $\omega_{21}$ . Частотная зависимость показателя преломления вблизи резонанса характеризуется антисимметричной формой. Для отрицательных значений  $\delta$  с ростом интенсивности падающего света показатель преломления уменьшается, для положительных значений  $\delta$  – увеличивается. При нулевой расстройке частоты возбуждающего излучения и частоты оптического перехода показатель преломления остаётся неизменным при изменении интенсивности возбуждения. При высокой дисперсии КТ в коллоидном растворе или стеклянной матрице возможно выжигание однородно уширенного провала в контуре спектра поглощения на частоте возбуждения [219], соответствующее селективному возбуждению КТ определённого размера.

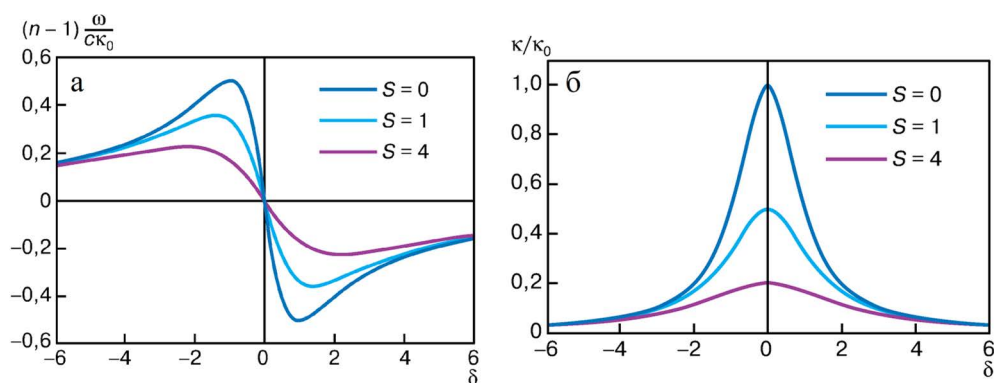


Рисунок 1.23 – частотные зависимости показателя преломления (а) и коэффициента поглощения (б) вблизи резонанса [218]

Как отмечалось в Разделе 1.1.2, для КТ CdSe характерна тонкая структура электронно-дырочного перехода с расщеплённым на нижний  $1S_h^L$  и верхний  $1S_h^U$  дырочным уровнем и электронным уровнем  $1S_e$ . Каждый уровень двукратно вырожден по спину. Верхний по энергии переход  $1S_h^U \rightarrow 1S_e$  отвечает за поглощение, нижний  $1S_h^L \rightarrow 1S_e$  – за ФЛ. При резонансном возбуждении данного экситонного перехода световыми импульсами, характеризуемыми количеством фотонов  $j$ , среднее значение заполненных состояний на каждую КТ по ансамблю рассчитывается по формуле  $\langle n \rangle = \sigma j$ . Для ансамбля коллоидных КТ вероятность того, что в выбранной КТ будет возбуждено  $n$  электронно-дырочных пар при среднем числе заселённости  $\langle n \rangle$  подчиняется распределению Пуассона [220]. В КТ CdSe насыщение поглощения нижнего по энергии перехода  $1S_{h3/2} - 1S_e$  осуществляется, в первую очередь, за счёт заполнения электронного уровня  $1S_e$ , хотя модуляция поглощения определяется суммой чисел заполнения дырок  $n_j^h$  и электронов  $n_i^e$  ( $\Delta\alpha_{ij} = -\alpha_{0,ij}(n_i^e + n_j^h)$ , где  $\alpha_{0,ij}$  – коэффициент линейного поглощения перехода). Из-за расщепления дырочного

уровня изменение поглощения на верхнем  $1S_h^U$  возможно при полном заполнении нижнего  $1S_h^L$  [20].

#### *1.4.2 Наведённый эффект Штарка в коллоидных квантовых точках*

Значительное усиление кулоновского взаимодействия электронов и дырок в КТ может приводить к существенным спектральным сдвигам экситонных полос при возбуждении свыше одной электронно-дырочной пары на каждую КТ [58]. В нанокристаллах второго типа, для которых характерно разделение возбуждённых электронов и дырок, возникает штарковский сдвиг [64, 221]. Кроме этого, кулоновское взаимодействие приводит к увеличению вероятности перехода электронов и/или дырок на поверхностные состояния при увеличении вероятности процесса Оже-рекомбинации (рекомбинация носителей заряда при участии третьей частицы), который конкурирует с релаксацией посредством взаимодействия с фононами [215, 222, 223]. Безызлучательная Оже-рекомбинация становится первостепенной при высоком уровне возбуждения, более одного экситона на КТ, и происходит с характерным временем в сотни фемтосекунд [224]. При таком процессе избыточная энергия передаётся третьей частице, а электростатическое взаимодействие между возбуждёнными носителями заряда может увеличивать вероятность перехода электронов или дырок на поверхностное состояние. Носители заряда становятся пространственно разделёнными, что влечёт к формированию наведённого электрического поля [225, 226]. Наведённое электрическое поле может приводить к снятию вырождения энергетического спектра и искривлению потенциального барьера, приводящего к красному штарковскому сдвигу уровней размерного квантования в КТ [227-229]. При этом время жизни захваченных на поверхностные уровни носителей заряда характеризуется десятками и сотнями наносекунд [230]. Величина наведённого поля оценивается выражением [231]:  $E \approx \frac{Ne}{\epsilon r^2}$ , где  $N$  – количество носителей заряда, перешедших на поверхность,  $r$  – расстояние между дыркой и электроном,  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость материала КТ.

Из спектров дифференциального пропускания, измеренных в коллоидных растворах КТ CdSe при воздействии внешнего электрического поля был измерен штарковский сдвиг, который способен существенно уменьшать поглощение [47, 222, 223]. При этом, модуляция поглощения увеличивалась квадратично с ростом поля. Кроме этого, в коллоидных КТ CdSe в зависимости от размера было проведено сравнение изменения поглощения при индуцированном эффекте Штарка и при воздействии постоянным электрическим полем, которое показало, что просветление перехода может происходить под действием наведённого поля при пространственном разделении зарядов [13]. Рассчитанная величина электрического

поля в КТ составила  $\sim 10^5$  В/см. На захват носителей на поверхность и влияние штарковского сдвига указывала измеренная кинетика просветления спектров с временами жизни порядка  $10^{-5}$  с ( $T = 10$  К). Образованное первой возбуждённой парой носителей электрическое поле приводит к штарковскому сдвигу спектра экситонного поглощения для последующих пар носителей зарядов [232]. Пространственное разделение дырок и электронов в КТ подтверждалось в экспериментах по измерению спектров дифференциального пропускания, зависящих от локального поля [219, 233]. При достижении высоких значений напряжённости электрического поля, эффект Штарка может приводить к изменению силы осциллятора оптических переходов, а нарушение внутренней симметрии КТ приводит к изменению правил отбора. Кроме этого, при смещении дырочного  $1S_h$  состояния, заключающего в себе основную часть силы осциллятора экситонного перехода, и набора практически тёмных (с малой силой осциллятора) поверхностных состояний может образовываться новая группа состояний, характеризуемых новыми значениями сил осцилляторов [12] и уширением за счёт взаимодействия с продольными оптически LO фононами [234]. Часть смешанных поверхностных состояний из-за геометрии и значений отстройки их энергий обладают силой осциллятора, достаточной для захвата дырки. В экспериментах было показано, что дырка, захваченная по поверхностный уровень, способна увеличить время жизни возбуждённого экситона на 1-2 порядка [230], а по расчётам на 2-3 порядка [235]. В расчёте учитывалось, что при захвате дырки на поверхность, после возбуждения второй электронно-дырочной пары, электрон приближается к захваченной дырке, а дырка, наоборот, отдаляется, тем самым уменьшая перекрытие ВФ и увеличивая её время жизни. В свою очередь, измеренное время излучательной рекомбинации мелких поверхностных состояний, смешанных с дырочным уровнем, обнаруженных в длинноволновой области относительно экситонной ФЛ, составляло величины порядка 100нс-1мкс [236].

Подробно изученная в Разделе 1.1.4 кинетика возбуждённых состояний [58, 64, 221] и процесс мерцания одиночных КТ, приводящий к спектральным сдвигам ФЛ и поглощения, также свидетельствует о переходе дырок и электронов на поверхностные состояния. Даже при воздействии светом малой интенсивности (комнатный свет), КТ могут положительно заряжаться [224]. Образовавшийся делокализованный носитель заряда переводит КТ в состояние «off» (см. Раздел 1.1.4) из-за превосходящей на несколько порядков вероятности безызлучательного обмена энергией между новым экситоном и поверхностным зарядом по сравнению с излучательной рекомбинацией экситона [230, 237, 238].

### 1.4.3 Процесс заполнения фазового пространства экситонов в нанопластинках

При возбуждении экситонов в нанопластинках (коллоидных квантовых ямах) высокоинтенсивным излучением возможно обнаружение насыщения поглощения подобно нелинейно-оптическому эффекту, протекающему в КТ. За снижение поглощения при резонансном или нерезонансном возбуждении экситонов в квантовых ямах ответственен процесс заполнения фазового пространства экситонов [239]. Частицы с полуцелым спином (фермионы) подчиняются принципу Паули, при этом квантовое состояние частицы определяется в фазовом пространстве набором координат  $x, y, z$  и проекцией квазиимпульса  $p_x, p_y, p_z$ . В данном случае процесс заполнения фазового пространства экситонов определяется тем, что связанное состояние дырки с электроном (экситон) может образоваться только при участии тех носителей заряда, чьи квантовые состояния свободны. Как и в случае эффекта заполнения состояний в КТ, с ростом интенсивности возбуждающих световых импульсов число экситонов в нанопластинках растёт и при достижении определённого количества экситонов поглощение на длинах волн экситонных переходов, начинает снижаться. С увеличением интенсивности возбуждения квантовых ям характерно насыщение поглощения при достижении определённой плотности рождённых экситонов, характеризуемых конечным значением двумерного борновского радиуса [10]. Возбуждение новых экситонов в таком случае затруднено из-за отсутствия свободных состояний в нанокристалле с ограниченным латеральным размером. При этом экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что вклад в насыщение экситонного поглощения «холодных» экситонов в 1,5-2 раза выше по сравнению с «горячими» носителями (свободные электроны и дырки) [240]. Важно отметить, что значение интенсивности насыщения поглощения определяется темпами конкурирующих процессов релаксации и рождения экситонов, а также может определяться как длительностью возбуждающих импульсов, так и отстройкой частоты электромагнитной волны от частоты экситонного перехода.

При резонансном воздействии на квантовую яму электромагнитным излучением, энергия фотонов которого совпадает с энергией экситонного перехода, рождается экситон. Для установления концентрации экситонов, соответствующей насыщению поглощения, вводится параметр насыщения  $N_S$  (плотность или концентрация насыщения) [239]:

$$N_S = \frac{7}{32} \frac{1}{\pi a_{2D}^2}. \quad (1.32)$$

При количественном описании зависимости изменения поглощения квантовыми ямами световых импульсов используется скоростное уравнение [10]:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{\alpha_0 I}{\hbar \omega_{pump}} - \frac{N}{\tau_{ex}}, \quad (1.33)$$

где  $I$  – поток падающих фотонов,  $\tau_{ex}$  – время жизни рождённых экситонов,  $\alpha_0$  – коэффициент поглощения, соответствующий длине волны возбуждения низкой интенсивности. Изменение поглощения от концентрации экситонов определяется из соотношения, основанного на простой модели, учитывающей насыщение [10]:

$$\alpha(N) = \frac{\alpha_0}{1+N/N_S}. \quad (1.34)$$

Для определения изменения поглощения от интенсивности может быть найдено с помощью полуэмпирической зависимости насыщения [241]:

$$\alpha(I) = \frac{\alpha_0 - \alpha_1}{1+I/I_S} + \alpha_1, \quad (1.35)$$

где,  $I_S$  – интенсивность насыщения,  $\alpha_1$  – коэффициент поглощения при условии  $I \gg I_S$ .

#### 1.4.4 Самодифракция на наведённых дифракционных решётках

Линейная спектроскопия позволяет выявлять особенности электронной системы полупроводников и полупроводниковых наноструктур (зонная структура, положение состояний, связанных с дефектами и др.). При этом нелинейно-оптические методы спектроскопии, учитывающие сильную связь между оптическими и электрическими свойствами полупроводников, открывают новые возможности для изучения неравновесных электронных и/или экситонных процессов. Данные методы позволяют определять особенности процессов, ответственных за генерацию, релаксацию и рекомбинацию носителей, измерять время жизни возбуждённых экситонов, электронов и дырок, а также длины диффузии.

Одним из таких методов выступает метод наведённых ДР, который успешно используется с 1970-х годов. При взаимодействии двух лазерных импульсов, пересекающихся в нелинейной оптической среде, в поле наведённой интерференционной волны за счёт пространственной периодической модуляции диэлектрической проницаемости может формироваться одномерная нестационарная ДР. При этом, лучи, создающие наведённую ДР, могут на ней самодифрагировать. Данный метод используется для изучения свойств полупроводников, таких как коэффициент амбиполярной диффузии, подвижность свободных носителей, время электронно-дырочной рекомбинации [242-245], вероятности различных релаксационных процессов, приводящих к стиранию наведённой решётки [246-248], динамика

релаксации спинов экситонов в коллоидных КТ CdSe [249, 250], время дефазировки основного «светлого» экситона в КТ CdSe/ZnS [251], экситон-фотонное взаимодействие [252].

В одних из ранних работ, посвящённых динамической голографии [253-255], была представлена возможность создания, считывания и модификации изображения в реальном времени. Самодифракция, являясь нелинейно-оптическим эффектом, позволяет контролировать длительность дифрагированных импульсов. Нестационарная (динамическая) ДР формируется в области с пространственным периодическим изменением интенсивности света (образование стоячей волны), которая наводит пространственную модуляцию оптических свойств среды (Рисунок 1.24). При наличии двух ( $i = 1, 2$ ) пересекающихся плоских когерентных электромагнитных волн  $E_i = E_{0i} \cos(\omega t - \vec{k}_i \vec{r} + \varphi_{0i})$ , интерферирующих в области пересечения, формируются области с периодически чередующейся интенсивностью (максимальная интенсивность – сини линии на Рисунке 1.24) [243]:

$$I(x, t) = I_0(t) \left[ 1 + \cos\left(\frac{2\pi x}{\Lambda}\right) \right], \quad (1.36)$$

где  $\Lambda$  – период сформированной наведённой ДР, рассчитываемый по формуле [243, 256], исходя из геометрии, представленной на Рисунке 1.24:

$$\Lambda = \frac{\lambda}{2 \sin \frac{\theta}{2}}, \quad (1.37)$$

где  $\theta$  - угол между пересекающимися лазерными лучами,  $k_1, k_2$  – волновые векторы, создающих ДР волн и  $k_3, k_4$  – волновые векторы волн, образовавшихся в результате самодифракции),  $\lambda$  – длина волны излучения лазера.

Кроме этого, зафиксировать создание наведённой ДР возможно как с помощью пробной третьей волны, которая будет дифрагировать на сформированной структуре [257], так и посредством самодифракции волн, формирующих ДР [243, 258]. Для определения углов распространения лучей  $m$ -ого порядка используется формула:

$$\varphi_m = \arcsin \left( (1 + 2m) \sin \frac{\theta}{2} \right) \quad (1.38)$$

Самодифракция на созданной динамической ДР в кристаллах сульфида кадмия (Рисунок 1.25) была представлена в работе [244].



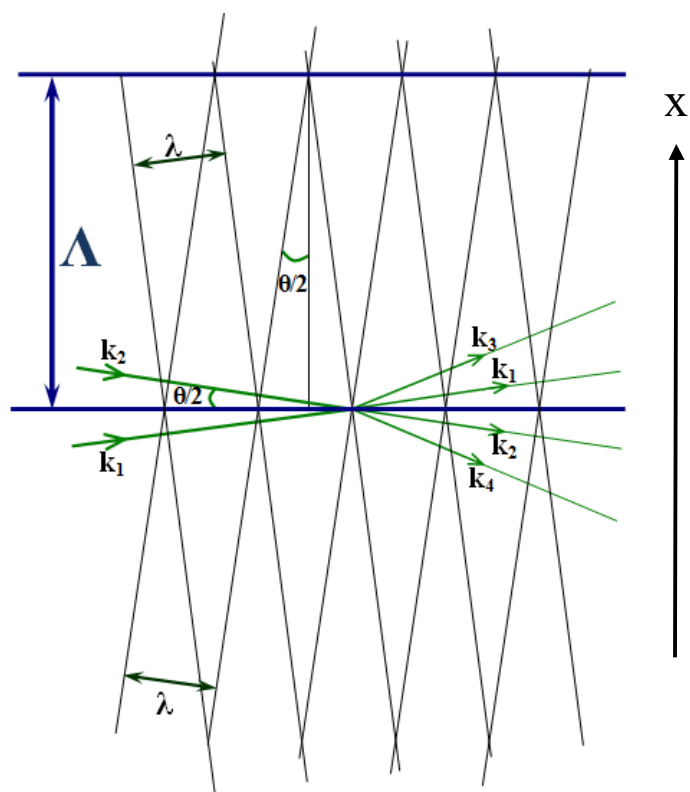


Рисунок 1.24 – схема формирования наведённой ДР с указанием направления распространения начальных, создающих решётку волн ( $k_1$ ,  $k_2$ ) и самодифрагированных волн первого порядка ( $k_3$ ,  $k_4$ ) [15]

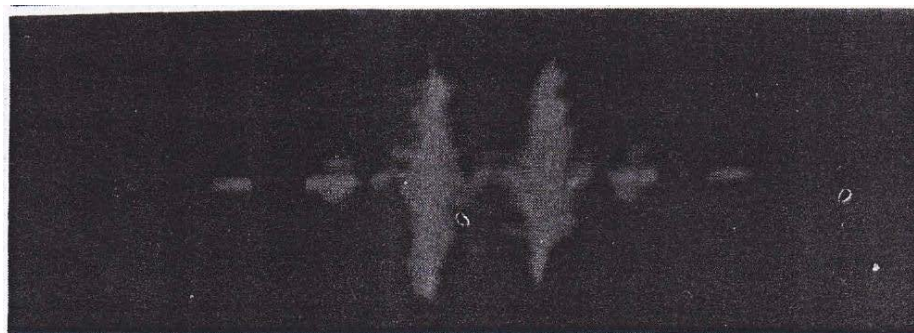


Рисунок 1.25 – изображение лазерного излучения при самодифракции на ДР, наведённой в кристалле CdS [244]

Важным параметром, характеризующим самодифракцию, выступает дифракционная эффективность [244, 259, 260], определяемая как отношение интенсивностей импульсов первого порядка дифракции и падающего импульса:

$$\eta \equiv \frac{I_d}{I_0} \quad (1.39)$$

Общая дифракционная эффективность решётки складывается из двух составляющих: модуляция поглощения нелинейной среды – образуется амплитудная ДР; модуляция показателя преломления среды – образуется фазовая ДР. Амплитудная составляющая дифракционной эффективности прямо пропорциональна квадрату модуляции поглощения  $(\Delta\alpha)^2$ , фазовая составляющая – прямо пропорциональна квадрату модуляции показателя преломления  $(\Delta n)^2$  [243, 260, 261]. Наиболее значительными факторами, влияющими на модуляцию комплексного показателя преломления  $n(I)$ , являются электрострикция, нагрев среды [262, 263], модуляция комплексного показателя преломления за счёт нелинейного отклика связанных электронов, фотогенерация свободных электронов и дырок в полупроводниках [261-264], а также поглощение свободными носителями. Создание динамических ДР при возбуждении нестационарных электронов и дырок в полупроводниках продемонстрировано как при однофотонном возбуждении в Si [243], так и при двухфотонном в ZnO [245], CdS [244], CdSe [243, 258]. Обычно в данных случаях определяют в качестве основного вклада эффективности самодифракцию на динамической фазовой решётке при возбуждении свободных носителей. Модуляцию показателя преломления в интерференционном поле можно описать моделью поглощения Друде, а зависимость интенсивности самодифрагированной волны от интенсивности возбуждающих импульсов при однофотонном возбуждении – кубическая [243, 260, 265], при двухфотонном возбуждении – зависимость 5-ой степени [243, 245].

С другой стороны, процесс самодифракции может быть описан в терминах ВЧВВ электромагнитных волн на организованных колебаниях атомов и электронов полупроводника, порождаемых взаимодействующими волнами. В данном случае процесс взаимодействия и перекачки энергии описывается кубической восприимчивостью  $\chi^{(3)}$  среды. При ВЧВВ создающие решётку волны  $E_1$  и  $E_2$ , а также пробная волна  $E_{\text{пр}}$  обладают равными частотами, но различаются направлениями распространения [256]:

$$E = \text{Re} \left\{ E_1 \exp\{i(\omega t - \mathbf{k}_1 \mathbf{r})\} + E_2 \exp\{i(\omega t - \mathbf{k}_2 \mathbf{r})\} + E_{\text{пр}} \exp\{i(\omega t - \mathbf{k}_{\text{пр}} \mathbf{r})\} \right\} \quad (1.40)$$

При взаимодействии двух волн в среде, характеризуемой кубической восприимчивостью  $(P^{(3)} = \chi^{(3)} E^3)$  возможно рождение новых волн с такой же частотой  $\omega$ , как и падающие волны, но с разными волновыми векторами  $\mathbf{k}_1$ ,  $\mathbf{k}_2$  и  $\mathbf{k}_{\text{пр}}$ . В случае самодифракции ( $\mathbf{k}_{\text{пр}} = \mathbf{k}_1$ ) направление наиболее интенсивной родившейся волны будет определяться из выражения  $\mathbf{k} = 2\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2$ . ВЧВВ интересно с точки зрения возможности усиления слабых волн, в том числе передающих оптическую информацию, и сигналов,

изменяющихся во времени (динамический характер взаимодействия), а также формирования комплексно-сопряжённых волн [266].

При рассмотрении процесса четырёхволнового взаимодействия для обоснования самодифракции необходимо соблюдение условия достаточно малой фазовой расстройки  $\Delta k_{\perp} d = (2k_1 - k_2 - k_{+1})d \approx \hbar$  [263, 267] ( $d$  – толщина сформированной решётки). Это обосновано законом сохранения импульса, который выполняется только для нулевых порядков самодифракции, но закон сохранения импульса для ненулевых порядков самодифракции не выполняется (Рисунок 1.26).

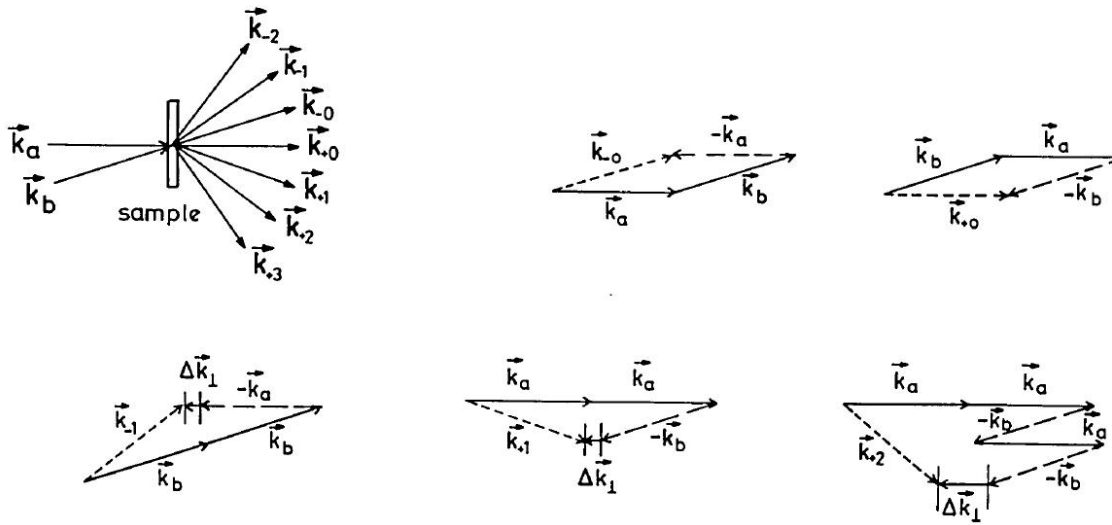


Рисунок 1.26 – схема ВЧВВ, описывающая формирование самодифрагированных волн различных порядков [263], где  $\Delta k_{\perp}$  – расстройка волновых векторов

Однако при малых углах взаимодействия лучей ( $\theta$ ) метод четырёхволнового взаимодействия применим, но с добавкой фазовой расстройки. Таким образом, расчёт самодифрагированных волн корректнее производить по формуле Формулы (1.38).

#### 1.4.5 Динамические фотонные кристаллы

Как отмечалось в Разделе 1.4.4, процесс самодифракции на наведённых одномерных ДР достаточно широко изучен, установлены физические основы явлений самовоздействия. Изменение диэлектрической проницаемости ( $\Delta \epsilon$ ), индуцированное светом, вызывает перераспределение интенсивности и фазы интерференционного поля, что в свою очередь отражается на пространственном распределении  $\Delta \epsilon$ , т.е. явление самодифракции обусловлено процессом, в котором запись и считывание решётки происходят одновременно и

самосогласованно. Все это определяет сложный динамический характер самодифракции и существенное отличие свойств динамической решётки от статической (заданной).

Однако важно отметить, что остаётся ряд неизученных фундаментальных задач, если рассматривать динамические ДР в терминах фотонных кристаллов (ФК). Физические свойства из теории статических фотонных кристаллов возможно перенести в область динамических (нестационарных) ФК, образующихся в нелинейно-оптической среде за счёт периодического изменения диэлектрической проницаемости коллоидных КТ в наведённом интерференционном поле. Особый интерес для изучения ДФК, как с фундаментальной точки зрения, так и для возможного применения в технике, представляют следующие свойства из теории статических фотонных кристаллов:

1. При соответствии периодичности фотонного кристалла условию брэгговской дифракции для данного диапазона длин волн, падающий свет отражается, а свет, образованный внутри, – локализуется.

2. Оптические свойства фотонных кристаллов, такие как пропускание, отражение определяются зонной структурой. Зонная структура фотонного кристалла, определяется зависимостью энергии (частоты) фотонов от значения волнового вектора и зависит от модуляции показателя преломления, периодичности и топологии фотонного кристалла (пространственного периодического расположения областей с различающимся показателем преломления).

3. По характеру пространственного изменения коэффициента преломления разделяют одномерные, двумерные и трёхмерные фотонные кристаллы.

4. Если отношение показателей преломления двух диэлектрических сред достаточно большое, локализация фотонов происходит полностью. Такой тип статического фотонного кристалла часто называют структурой с фотонной запрещённой зоной. Стоит сразу отметить, что материалы с модуляцией диэлектрических свойств в одном и двух направлениях не образуют полной запрещённой зоны, т.к. в них остаётся как минимум одно измерение, в котором спектр фотонов непрерывен. Но и в случае трёхмерного фотонного кристалла получение полной запрещённой зоны представляет отдельную задачу и требует большой вариации диэлектрической проницаемости ( $\eta = \epsilon_1/\epsilon_2$ ), что не реализуемо в динамическом режиме из-за малого значения  $\eta$  ( $\Delta n \sim 10^{-3}$ ).

5. Наиболее интересными для изучения представляются одномерные и двумерные ДФК, как источники точно решаемых моделей и важны с практической точки зрения (как оптические фильтры, резонаторы и т.д.). Запрещённые зоны в одномерном фотонном

кристалле образуются теоретически при сколь угодно малой разности диэлектрических проницаемостей ( $|\varepsilon_1 - \varepsilon_2|$ ), т.е. всегда. При небольшом отношении показателей преломления двух диэлектрических сред, осуществима только псевдо-локализация, в этом случае запрещённую зону называют стоп-зоной.

6. В нестационарном режиме фотонных кристаллов возможно проявление локального усиления поля вблизи запрещённой зоны (стоп-зоны), что может приводить к концентрации энергии низкочастотных мод в областях с высоким показателем преломления, в то время как высокочастотные моды концентрируются в областях с низким показателем преломления.

7. Вблизи фотонной запрещённой зоны групповая скорость волнового пакета испытывает аномальную дисперсию, где она быстро меняет своё значение от максимума к минимуму (кривая типа производной) так, что изменяется частота фотона, проявляющаяся в сильной дисперсии.

Область статических фотонных кристаллов получила серьёзный толчок к развитию и определила новое направление в оптике после выхода двух независимых статей [268, 269], в которых теоретически предсказаны запрет распространения света через данную структуру и возможность локализации фотонов в ней. Здесь сформулирована концепция статического фотонного кристалла, который обеспечивает базовую платформу для управления потоком света. Эти структуры могут создавать оптические резонансы и ограничивать свет в пределах небольшого объёма в течение времени длительного по отношению к времени жизни фотонов. Структуры с запрещённой фотонной зоной (фотонные кристаллы) характеризуются двумя основными свойствами: периодической модуляцией диэлектрической проницаемости с периодом, сравнимым с длиной волны света, и наличием запрещённой зоны в спектре собственных электромагнитных состояний кристалла, определяемой его периодичностью. Образование фотонной зонной структуры спектра, включая запрещённые зоны, определяется брэгговским рассеянием на периодической структуре. Собственные электромагнитные состояния в фотонном кристалле, ввиду его периодичности, являются блоховскими волнами, для которых могут быть применены понятия закона дисперсии, квазиимпульса, обратного пространства и др.

Создание макроскопически однородных, бездефектных кристаллов даже сейчас является сложной технической задачей. Для изготовления статических фотонных структур использовались различные экспериментальные методы, такие как самосборка коллоидных частиц [270], прямая лазерная запись и голографическая литография. Метод литографии является достаточно удобным методом формирования протяжённых периодических структур без дефектов в светочувствительных материалах путём интерференции нескольких

когерентных лазерных лучей [271]. Двумерные и трёхмерные ФК с любым из 14 типов решёток Браве могут быть созданы путём изменения количества взаимодействующих лазерных лучей и их взаимной ориентации [271, 272]. Периоды получаемых фотонных структур сравнимы или превышают лазерную длину волны [273].

Кроме того, свойства фотонных структур позволяют широко применять их при изготовлении устройств, таких как биосенсоры [274, 275], цветные дисплеи [276], регулируемые спектральные фильтры [277], лазеры с практически нулевым порогом [278], оптические переключатели малой мощности [279] и элементы памяти [280].

Однако, упомянутые выше методы не обеспечивают возможности полученияДФК, которые открывают возможности для управления свойствами света. ВДФК свойства кристалла модулируются, в течении нахождения фотонного импульса внутри кристалла. В настоящее время небольшие модуляции показателя преломления, необходимые для формированияДФК, легко достижимы в стандартных оптоэлектронных системах. Преобразование длины волны света уже было численно продемонстрировано с помощью динамической настройки показателя преломления [281], настраиваемого оптического отклика двумерных ФК с использованием механической деформации [282, 283] и динамической настройки нанорезонатора ФК с помощью монохроматических когерентных акустических фононов [284].

Таким образом, использованиеДФК может обеспечить единую платформу для решения различных задач обработки оптической информации в будущем. Фундаментальное различие между динамическим и статическим ФК заключается в конечном времени жизниДФК, который определяется характером нелинейного изменения диэлектрической проницаемости. Коллоидные растворы КТ наиболее перспективны для формированияДФК благодаря их нелинейно-оптическим характеристикам. В коллоидных растворах КТ реализуются два типа нелинейностей. Первый из них – классическая нелинейность прозрачных сред, обусловленная взаимодействием света со связанными электронами. Вторая – резонансная (динамическая) нелинейность в поглощающих средах, связанная с возбуждением свободных носителей. Значения данных нелинейностей существенно возрастают вблизи резонансного поглощения экситонов в КТ. Ранее было продемонстрировано усиление ФЛ в одномерном плазмонном ФК [285], способность контролировать и усиливать спонтанное излучение КТ с помощью двумерных [286-288] и одномерных ФК [289]. Оптический переключаемый одномерный ФК со встроенными фоторегулируемыми слоями сильно легированных полупроводниковых наночастиц был проанализирован в работе [290]. Кроме того, было исследовано управляемое оптическое однофотонное переключение в системе сильносвязанных КТ и нанополостей

[291], а также изготовление активных в видимом оптическом диапазоне трёхмерных фотонных структур типа «поленницы» («woodpile») при их совмещении с наночастицами CdS [292] и трёхмерных ФК, состоящих из сферических синтетических опалов, заполненных полупроводниковыми КТ ядро/оболочка CdSe/CdS [293].

Следует отметить, что несмотря на значительное число работ, посвящённых созданию и изучению свойств фотонных кристаллов, [271, 284, 294-298], создание резонансныхДФК в коллоидных растворах полупроводниковых нанокристаллов, помимо его использования для изучения физических процессов в них, позволит создавать фотонные кристаллы с заданными (конструируемыми) параметрами и изучить особенности распространения в них лазерных импульсов.

В качестве принципиальных различийДФК от статических, определяющих свойства подобных нестационарных структур, можно выделить следующие:

1. Конечные времена жизниДФК, определяющиеся природой нелинейного изменения диэлектрической проницаемости. В коллоидных растворах полупроводниковых КТ в зависимости от условий возбуждения может преобладать как безынерционная, так и резонансная оптическая нелинейность. В первом случае время жизни нестационарного фотонного кристалла определяется временем дефазировки (десятки, сотни фемтосекунд), во втором – временем жизни свободных носителей.

2. Модуляция показателя преломления определяется интенсивностью наведённой стоячей волны в максимумах и нелинейной восприимчивостью образца. Так при модуляции показателя преломления  $\Delta n \sim 10^{-3}$  ширина стоп-зоны в одномерном фотонном кристалле предположительно будет иметь значения порядка одного нанометра.

## 1.5 Практическое применение квантовых точек и нанопластинок CdSe

Полупроводниковые нанокристаллы с контролируемыми размерами и формой, составом и морфологией обладают значительными перспективами применения во многих областях полупроводниковой техники, среди которых можно выделить лазерную технику, фотовольтаику, оптоэлектронику, медицину и биологию. К настоящему времени полупроводниковые КТ, изучение которых началось более 30 лет назад, находят свое применение при создании ряда современных устройств твердотельного освещения [168, 299-302], преобразования солнечной энергии, [303-305], солнечные концентраторов [306-308], фотодетекторов [309], спинтроники [310-313], биомаркеров [314-316] и сенсоров [168, 317] [318]. Интерес и удобство практического применения нанокристаллов связан, в первую очередь, с возможностью выбора полосы поглощения и ФЛ во всём видимом и ближнем инфракрасном спектральном диапазоне ввиду размерного квантования уровней.

За последние годы огромный прогресс в коллоидной химии в сочетании со значительно улучшенным пониманием ключевых фотофизических характеристик нанокристаллов позволил разработать усовершенствованные многокомпонентные гетероструктуры, в которых практически полностью подавлен процесс мерцания ФЛ [319, 320] (подробно рассмотрен в Разделе 1.1.4), подавлена Оже-рекомбинация, [56, 321], достигнут близкий к 100% квантовый выход ФЛ [299], а также продемонстрирована возможность двухполосной ФЛ при излучательной рекомбинации экситонов, локализованных в разных компонентах одного нанокристалла [322-326]. Данные достижения способствуют внедрению КТ в качестве активных лазерных сред, постоянно совершенствуя их характеристики, и выделяя новый развивающийся класс лазеров [305, 327-334]. Контроль размеров КТ позволяет управлять длиной волны генерации лазера.

В отличие от других полупроводниковых систем пониженной размерности, плотность состояний в КТ почти не зависит от температуры, открывая возможность для создания устройств с высокой температурной стабильностью. КТ активно применяются в качестве излучающих слоёв в конструкции светодиодов, дисплеев, а также источников белого света. Сильная связь полупроводниковых нанокристаллов с полимерами позволяет использовать их для создания светодиодов [300, 335-343]. Полупроводниковые КТ выступают одним из перспективных наноструктур для создания фотоэлементов [307, 308, 344-346]. При сравнении с органическими хромофорами, полупроводниковые КТ обладают высокой фотостабильностью [347], превосходящими электронно-транспортными свойствами [346], высоким коэффициентом поглощения в спектральном диапазоне солнечного излучения [348, 349], что в совокупности открывает возможность их применения в изготовлении солнечных



элементов [303-308]. Широко исследуются коллоидные КТ для их применения при создании биосенсоров [350, 351] и биомаркеров [352, 353]. Спектральный диапазон поглощения в сочетании с интенсивной ФЛ и устойчивостью к фотозатемнению и фотодеградации качественно отличает КТ от органических красителей и позволяют применять их при многоволновой визуализации биологических объектов *in vivo* и *in vitro* [318, 354, 355]. Использование КТ в качестве биомаркеров значительно увеличивает контрастность изображений при выборе излучения КТ в диапазоне наибольшей прозрачности тканей (в ближней ИК-области) и при возможности разделения во времени с рассеянным излучением.

Среди квантово-размерных структур на основе CdSe выделяют двумерные атомарно тонкие нанопластинки с настраиваемым экситонным спектром [9, 73]. Как отмечалось выше, нанопластинки обладают большой силой осциллятора, энергией связи экситонов порядка нескольких сотен мэВ, при этом неоднородное уширение экситонных линий отсутствует. Использование коллоидного синтеза для создания двумерных нанокристаллов значительно проще с точки зрения технологии, по сравнению с методами роста квантовых ям, таких как молекулярно-лучевая эпитаксия, химическое парофазное осаждение и др. При этом, контроль латеральных размеров нанопластинок позволяет настраивать квантовый выход, темпы Оже-рекомбинации и порог оптического усиления. Несмотря на то, что нанопластинки представляют собой сравнительно новый тип наноструктур, к данному моменту исследуется возможность их потенциального практического применения.

Активно ведётся разработка и исследование светодиодов с использованием нанопластинок CdSe [356], что позволяет достигать квантовой эффективности около 20 % [357], яркости до 46000 кд/м<sup>2</sup>[358], высокого квантового выхода ФЛ (более 85%) [358-361] с шириной полосы ФЛ около 10-30 нм в видимом и ближнем ИК диапазонах [302, 362-368]. Достижимые характеристики светодиодов с использованием нанопластинок превосходят или сопоставимы с таковыми, используемыми КТ. Создание светодиодов на основе нанопластинок CdSe в диапазоне длин волн 350-450 нм затруднительно, так как сопряжено с предельно малой толщиной нанопластинок в 2,5 атомных монослоя [86, 369]. Такие нанопластинки обладают низким квантовым выходом относительно нанопластинок с толщиной 3,5 и более атомных монослоёв из-за их сворачивания и деформации [362].

Ввиду квантово-размерного ограничения только в одном направлении узкая полоса ФЛ и высокое поперечное сечение поглощения нанопластинок сочетаются с низким темпом Оже-рекомбинации, благодаря точному выполнению закона сохранения импульса [92, 111, 135]. Возможность одновременного возбуждения в каждой нанопластинке нескольких экситонов, занимаемых одинаковыми энергетическими состояниями, и быстрой релаксации возбуждённых

свободных носителей заряда [136], позволяет достигать высокой экситонной плотности, что также открывает широкие возможности для их использования в качестве активных сред лазеров. Был достигнут порог усиленного спонтанного излучения в коллоидных растворах нанопластинок CdSe в видимом спектральном диапазоне в пределах  $0.8 - 40$  мкДж/см<sup>2</sup>) [86, 111, 362, 370-376] и больший порог ( $50 - 75$  мкДж/см<sup>2</sup>) в синем спектральном диапазоне [362, 377, 378], из-за высокого темпа Оже-рекомбинации, но ниже чем для коллоидных КТ [330, 379]. К дополнительному снижению порога усиленного спонтанного излучения в синей области привело использование нанопластинок CdS/CdSe ядро/корона (менее  $3$  мкДж/см<sup>2</sup>) [380].

Создание обратной связи позволило получить лазерную генерацию в нанопластинках на основе CdSe при однофотонном возбуждении с порогом в несколько мкДж/см<sup>2</sup> и при двухфотонном возбуждении в несколько мДж/см<sup>2</sup> [86, 90, 111, 370, 375, 376, 381-388]. Варьированием химического состава и легированием нанопластинок возможно настраивать длину волны лазерной генерации [376, 385, 389, 390].

Как и КТ, нанопластинки исследуют в свете их применения для люминесцентных солнечных концентраторов [308, 391, 392]. Легирование медью позволяет достигать диапазона излучения в ближней ИК области, высокого квантового выхода ФЛ, увеличения стоксова сдвига, что приводит к большему поглощению света солнечного спектра [182, 393].

Нанопластинки активно исследуются для внедрения в фотокаталитическое производство водорода [394-399], сенсоры фосфорорганических пестицидов и кислорода [400, 401], фотодетекторы [402, 403], в электрооптические устройства [404] и фототранзисторы [405]. Высокое значение поперечного сечения двухфотонного поглощения и узкой линии ФЛ нанопластинок в сравнении с другими нанокристаллами и органическими красителями позволяет использовать их для оптической визуализации, спектроскопии и в качестве биомаркеров в медицине [406-412].

## Выводы к Главе 1

Несмотря на то, что исследование физических свойств коллоидных нанокристаллов продолжается уже более 30 лет, развитие новых технологий синтеза полупроводниковых КТ и квази-двумерных нанокристаллов с контролируемыми параметрами (прежде всего, с конструируемым энергетическим спектром), развитие новых методов лазерной спектроскопии создают возможность изучить как новые физические явления, так и выявить особенности известных процессов в полупроводниковых нанокристаллах. В Главе 1 представлен обзор оптических и оптоэлектронных свойств КТ и нанопластинок, изученных к настоящему времени. Подробно разобраны особенности оптоэлектронных свойств полупроводниковых КТ и нанопластинок различной морфологии, в зависимости от состава, размера и легирования. Раскрыты кинетические и электрооптические процессы в нанокристаллах CdSe, однако нелинейно-оптические характеристики КТ и в особенности нанопластинок при стационарном и нестационарном режимах резонансного возбуждения экситонных переходов, процессы самодифракции в коллоидных растворах нанокристаллов, величины оптических классических и резонансных нелинейностей практически не изучены. Дополнительное исследование свойств легированных коллоидных КТ, гетероструктурных нанокристаллов в форме тетраподов и нанопластинок требуется для расширения картины фундаментальных нелинейно-оптических, оптических и электронных свойств полупроводников пониженной размерности в целях их внедрения в передовые приборы нанофотоники и полупроводниковой оптоэлектроники.

Кроме этого, обнаружено и выделено ранее неисследованное направление нелинейной оптики полупроводниковых нанокристаллов, направленное на создание и установление фундаментальных свойств ДФК. Предлагается физические свойства из теории статических ФК распространить в область динамических (нестационарных) ФК, образующихся в нелинейно-оптической среде за счёт периодического изменения диэлектрической проницаемости коллоидных растворов КТ в наведённом интерференционном поле.

## Глава 2 НЕЛИНЕЙНАЯ МОДУЛЯЦИЯ ПОГЛОЩЕНИЯ В КВАНТОВЫХ ТОЧКАХ CdSe/ZnS и CdSe (КОЛЛОИДНЫЙ РАСТВОР)

Исследование оптических и нелинейно-оптических особенностей КТ на основе селенида кадмия даёт важный импульс для создания опто- и наноэлектронных полупроводниковых устройств, работа которых определяется свойствами данных наноструктур. Современные методы роста нанокристаллов позволяют контролировать их размер и морфологию. Таким образом, осуществляя контроль энергетическим спектром и экситонной динамикой, КТ могут быть использованы при создании светодиодов [413-416], солнечных элементов [417], фотоприёмников [418, 419], оптических переключателей [420], в качестве усиливающих и лазерных сред [334, 421], сенсоров ДНК [419], биомаркеров [352, 422, 423] и др.

Одним из доминирующих нелинейно-оптических эффектов при резонансном возбуждении основного экситонного в коллоидных КТ CdSe/ZnS (электронно-дырочного) перехода выступает насыщение поглощения – просветление экситонного перехода. Уменьшение экситонного поглощения в КТ CdSe/ZnS [11, 424] может быть связано с двумя механизмами: процессом заполнения состояний [20, 334, 425-428] и зарядово-индуцированным штарковским сдвигом спектра экситонного поглощения, возникающим при захвате носителей зарядов на состояния ловушек [10-12, 212, 426, 429-435]. При исследовании одиночных коллоидных КТ CdSe [58, 64, 221, 434] было обнаружено смещение спектров ФЛ («спектральная диффузия») и прерывистость ФЛ («мерцание» или «включение» - «выключение» ФЛ) в комнатных условиях и при низких температурах (10 К). Данная особенность объясняется возможностью захвата дырок или электронов на энергетические уровни «ловушек», сформированные поверхностными состояниями в КТ.

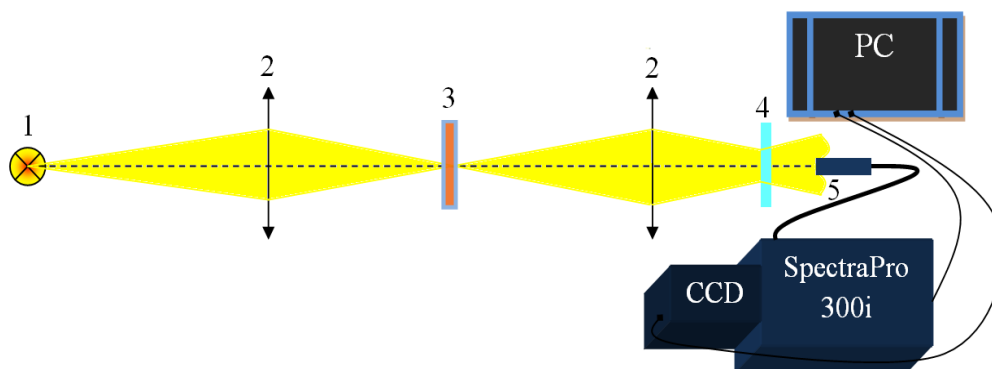
Сосуществование и конкуренция эффекта Штарка и эффекта заполнения состояний, а также их совместное влияние на нелинейные оптические свойства КТ в зависимости от отстройки основного экситонного перехода от длины волны возбуждения остаются не раскрытыми. В данной Главе представлены результаты исследований, направленных на установление вклада в нелинейную модуляцию поглощения коллоидных растворов КТ CdSe/ZnS как эффекта заполнения состояний, так и длинноволнового штарковского сдвига экситонных переходов.

## 2.1 Характеризация квантовых точек CdSe и CdSe/ZnS

В данной главе исследовались коллоидные растворы КТ CdSe, покрытые оболочкой ZnS (Nano Fluorescent Materials LTD, Белоруссия), а также КТ CdSe, выращенные коллоидным методом [436]. Исследуемые КТ CdSe/ZnS являются гетероструктурами первого типа [29], с локализацией возбуждённых экситонов преимущественно в ядре ввиду большей ширины запрещённой зоны полупроводника оболочки [171]. Для устранения неконтролируемого роста агломераций из множества нанокристаллов, КТ CdSe были пассивированы молекулами олеиновой кислоты ( $C_{17}H_{33}COOH$ ), а КТ CdSe/ZnS – молекулами ТОРО (Trioctylphosphine oxide  $OP(C_8H_{17})_3$ ). КТ были растворены в гексане. Концентрация КТ в гексане составляла около  $10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Подбор образцов коллоидных гетероструктурных КТ CdSe/ZnS трёх размеров (CdSe/ZnS539, CdSe/ZnS515 и CdSe/ZnS509) и двух размеров однокомпонентных КТ CdSe (CdSe540 и CdSe526) был необходим для реализации отстройки энергии фотонов накачки от энергии основного экситонного перехода. Числа в обозначениях образцов соответствуют длинам волн электронно-дырочного перехода  $1S_{h3/2} - 1S_e$ . В коллоидных растворах КТ CdSe/ZnS539 и CdSe540 было реализовано резонансное возбуждение основного экситонного перехода, в образцах CdSe/ZnS509, CdSe/ZnS515 и CdSe526 возбуждение осуществлялось в длинноволновый край экситонного поглощения.

### 2.1.1 Спектры поглощения коллоидных растворов КТ CdSe/ZnS

Спектры пропускания и поглощения исследуемых образцов измерялись с помощью экспериментальной установки, схема которой представлена на Рисунке 2.1. Широкополосное излучение от источника света (1), прошедшее через коллоидный раствор КТ в 1-мм кювете (3) с использованием телескопической системы (2), рассеивалось пластинкой (4) и через световод поступало в полихроматор (5), совмещённый с CCD-камерой. Пропускание рассчитывалось как отношение спектра широкополосного источника, прошедшего через образец и опорного спектра данного источника. Управление полихроматором и CCD-камерой осуществлялось через компьютер.



1 – широкополосный источник света; 2 – телескопическая система, состоящей из двух линз;  
3 – кювета с образцом; 4 – рассеивающая пластинка; 5 – световод, соединенный со  
полихроматором (SpectraPro-300i, объединённым с CCD-камерой PIXIS256)

Рисунок 2.1 – схема экспериментальной установки для измерения спектров пропускания [15]

Измеренные спектры поглощения коллоидных растворов гетероструктурных КТ CdSe/ZnS показаны на Рисунке 2.2. Спектры поглощения представляют собой суперпозицию однородно уширенных линий подансамблей КТ с равным размером, приводящую к значительному неоднородному уширению основного экситонного перехода исследуемых образцов. Причиной однородного уширения, кроме принципа неопределённости Гейзенберга, служит и взаимодействие экситонов с оптическими и акустическими фононами.

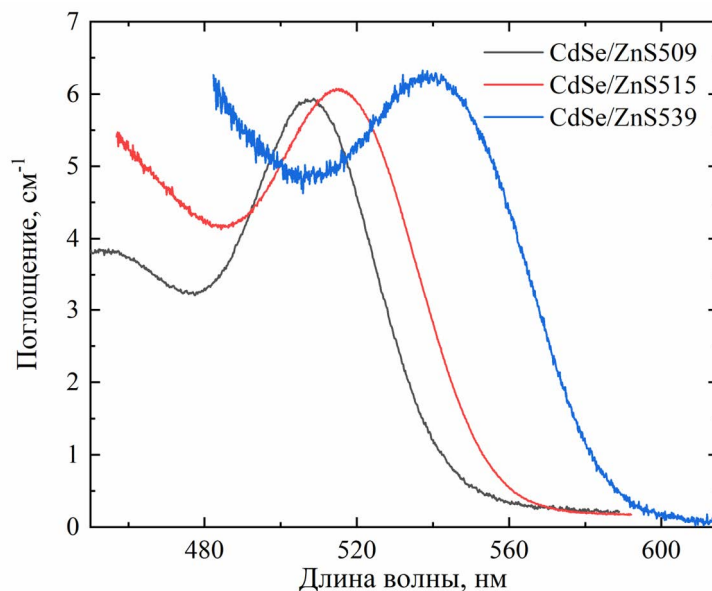


Рисунок 2.2 – спектры поглощения исследуемых образцов КТ CdSe/ZnS [15]

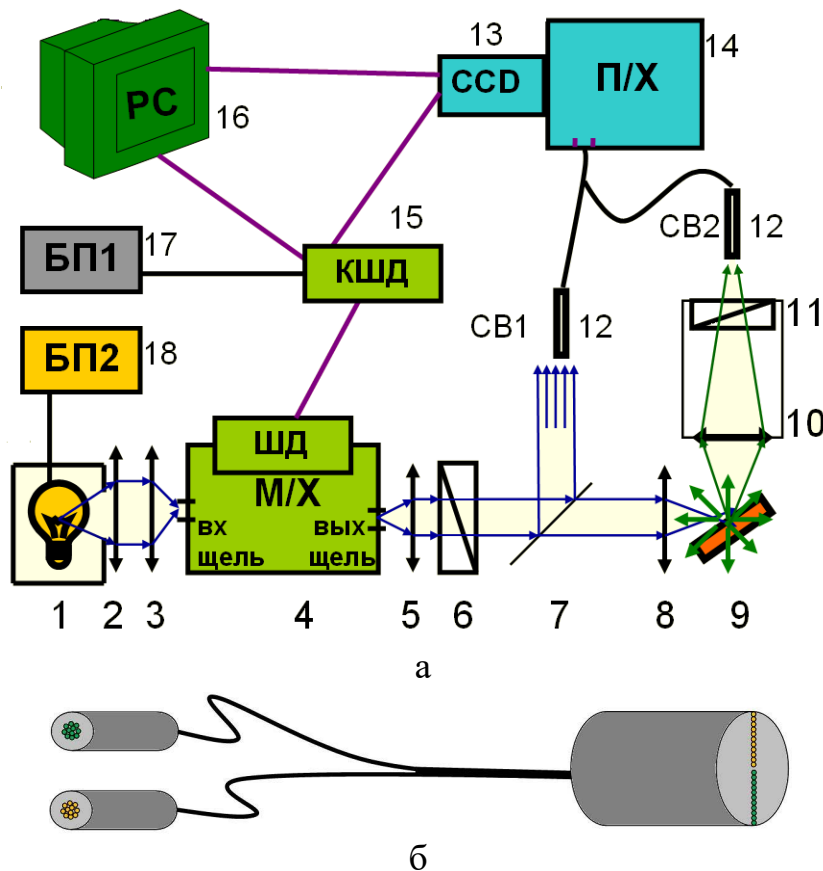
### 2.1.2 Особенности спектров фотолюминесценции и спектров возбуждения фотолюминесценции гетероструктурных КТ CdSe/ZnS

Спектры поглощения света, представленные на Рисунке 2.2 позволяют определить значение энергии основного экситонного перехода в каждом образце, но из-за дисперсии размеров КТ в каждом образце, спектры поглощения представляют обобщенную информацию всех подансамблей КТ. Определить спектры выбранных по размеру подансамблей КТ в коллоидных растворах с большой дисперсией по размерам возможно из измерений спектров возбуждения фотолюминесценции (ВФЛ), что позволит наиболее точно определить распределение КТ по размеру и выбрать образцы для осуществления возбуждения с заданной отстройкой от длины волны излучения вторых гармоник  $Nd^{3+}:YAP$  и  $Nd^{3+}:YAG$  лазеров.

Существует два подхода к измерению спектров ВФЛ. Первая методика позволяет измерять интенсивности ФЛ на одной выбранной длине волны регистрации в зависимости от длины волны накачки. Для исключения влияния поглощения на более высоких по энергии экситонных переходах наибольших по размеру подансамблей КТ длина волны регистрации фиксируется на длинноволновом крыле спектра ФЛ.

В данной работе при использовании преимуществ используемого спектрометра, совмещённого с CCD камерой, была реализована автоматизация по измерению заданного набора спектров ФЛ при изменении длины волны накачки. Таким образом, была применена техника, позволяющая одновременно осуществить измерение спектров ВФЛ для всего набора длин волн регистрации и, как следствие, определить поглощение, соответствующее каждому подансамблю КТ из исследуемых растворов нанокристаллов. Принцип работы данной схемы измерений представлен на Рисунке 2.3. Излучение широкополосного источника света (1) со стабилизированным по напряжению и току источником питания (18) фокусировалось на входной щели монохроматора (4, МДР 76). Выделенное после монохроматора излучение с узкой спектральной шириной ( $\approx 2$  нм) фокусировалось для возбуждения коллоидных растворов КТ CdSe/ZnS (9). Кювета с коллоидными растворами образцов устанавливалась таким образом, чтобы минимизировать отражение от кюветы излучения в канал измерения ФЛ. Для подавления рассеянного узкополосного излучения накачки в этом канале измерения ФЛ, в экспериментальной схеме дополнительно был использован метод скрещенных поляризаторов. Таким образом, излучение накачки, проходя через два скрещенных поляризатора (6, 11) на пути к световоду (12), передающего излучение ФЛ КТ на систему регистрации, практически полностью отрезалось. Измерение ФЛ коллоидных растворов осуществлялось на отражение для минимизации влияния перепоглощения в КТ.

Использование многожильного световода (диаметр жил 100 мкм) позволяло одновременно измерять излучение ФЛ КТ и излучение накачки, каждое из которых поступало по одному из каналов на входную щель полихроматора SpectraPro®2300i (14), совмещённого с высокочувствительной CCD-камерой (13). Световод имел два отдельных входа, а на выходе световода все жилы были ориентированы вдоль входной щели спектрометра, причём жилы первого световода направлялись на верхнюю половину щели, второго – на нижнюю половину щели (Рисунок 2.3б). На один вход (CB1) подавалось излучение накачки, на второй (CB2) – излучение ФЛ. Таким образом, с помощью CCD-камеры, матрица (256 строк и 1024 столбцов) которой была программно разделена на две части по строкам, одновременно измерялась длина волны накачки и спектр ФЛ.



1 – источник широкополосного излучения; 2, 3, 8, 10 – фокусирующие линзы; 4 – монохроматор с шаговым двигателем; 5 – цилиндрическая фокусирующая линза; 6 – призма Глана; 7 – плоскопараллельная пластинка; 9 – кювета с коллоидным раствором КТ CdSe/ZnS; 11 – поляризатор; 12 – световод; 13 – CCD-камера PIXIS256; 14 – спектрометр SpectraPro®2300i; 15 – контроллер шагового двигателя; 16 – компьютер; 17,18 – блоки питания

Рисунок 2.3 – а) схема экспериментальной установки по измерению спектров ФЛ и спектров ВФЛ; б) устройство двухканального световода [15]



Длина волны возбуждающего излучения изменялась с фиксируемым шагом моторизированным двигателем (*ШД*) дифракционной решётки монохроматора, что позволяло в автоматизированном режиме измерить набор спектров ФЛ, соответствующих разным длинам волн накачки. С помощью компьютерной программы для управления контроллером шагового двигателя (*15*) осуществлялась перестройка выходной длины волны монохроматора, а также синхронизировалась работа CCD-камеры, записывающая спектры ФЛ и узкие спектры излучения возбуждения. Длина волны накачки изменялась в диапазоне от 440 нм до 600 нм с шагом 2 нм. В итоге измерялся набор из спектров ФЛ для каждого образца коллоидных КТ (Рис. 2.4). Из серии спектров ФЛ строились зависимости интенсивности ФЛ на выбранной длине волны (длине волны регистрации) от длины волны возбуждения – спектры ВФЛ. Для обработки большого массива спектров была написана компьютерная программа, позволяющая строить данные спектры с учётом неоднородного распределения по интенсивности спектра широкополосного источника света.

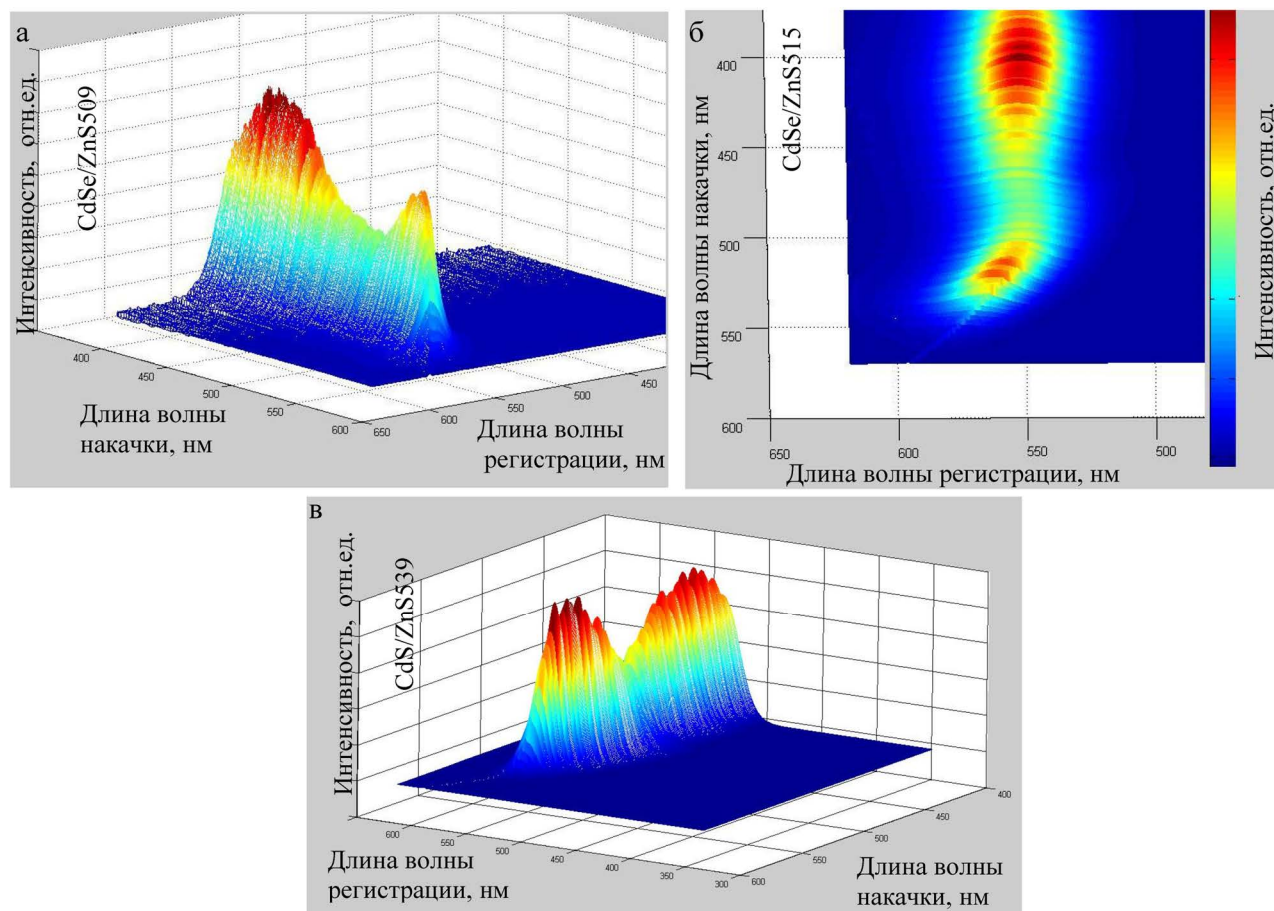


Рисунок 2.4 – спектры ВФЛ коллоидных растворов КТ CdSe/ZnS509 (а), CdSe/ZnS515 (б) и CdSe/ZnS539 (в) во всём диапазоне длин волн регистрации (440 ÷ 630нм) [15]

Главным преимуществом выбранной методики измерения спектров ВФЛ от традиционного является то, что за один цикл возможно измерить спектры ВФЛ для всего требуемого набора длин волн регистрации (т.е. для каждого выбранного подансамбля КТ). Дополнительно, использование чувствительной CCD-камеры позволяло измерять спектры с высоким разрешением при низких интенсивностях накачки.

Измеренные во всём диапазоне длин волн регистрации (440 ÷ 630нм), спектры ВФЛ коллоидных растворов КТ приведены на Рисунке 2.4. Основной экситонный переход во всех коллоидных растворах КТ хорошо разрешим, в то время как более высокоэнергетичные переходы не определяются при комнатной температуре (Рисунок 2.5а) из-за уширения и расщепления квантово-размерных уровней, участвующих в разрешённых экситонных переходах [16]. Как отмечалось ранее, дырочные уровни характеризуются тонким расщеплением в КТ, приводящим к формированию квазинепрерывного энергетического спектра [41]. Таким образом, экситонные переходы, соответствующие данным состояниям в исследуемых коллоидных растворах КТ перекрываются.

По спектрам ВФЛ была определена ещё одна важная особенность исследуемых коллоидных растворов КТ, как в дальнейшем выяснится, данная особенность также хорошо выражена и в коллоидных нанокристаллах планарной геометрии, см. Раздел 3.3. При возбуждении коллоидных КТ фотонами с энергией много большей энергии основного экситонного перехода (накачка высокоэнергетичных экситонов в КТ), длина волны максимума, соответствующего основному экситонному переходу, сохраняется. Однако при возбуждении коллоидных КТ фотонами с энергией меньшей энергии основного экситонного перехода всего ансамбля КТ, максимумы спектров ФЛ смещаются в длинноволновую область. Данная особенность была объяснена процессом поглощения с участием оптических фононов, приводящем к длинноволновому сдвигу максимума спектров ФЛ и ВФЛ, а также ограничением возбуждаемого подансамбля КТ с наибольшим размером из всего ансамбля.

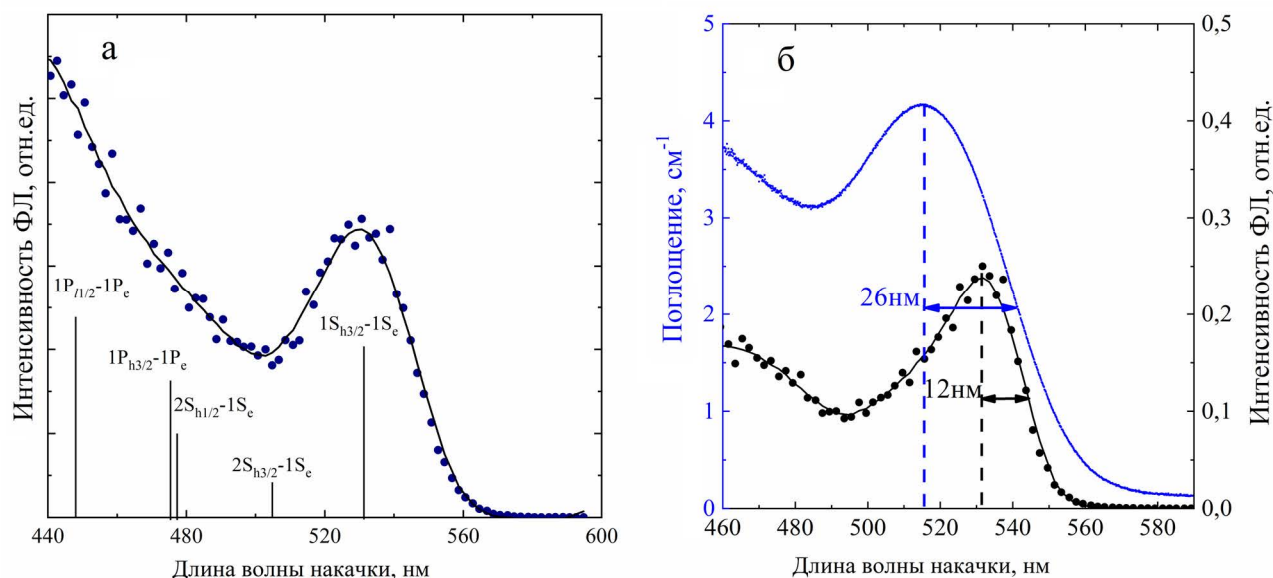


Рисунок 2.5 – а) спектр ВФЛ коллоидного раствора КТ CdSe/ZnS515 с обозначением длин волн экситонных переходов для выбранного подансамбля КТ; б) спектр поглощения (синяя линия) и спектр ВФЛ на длине волны регистрации 540 нм (чёрные круги и сглаживающая чёрная линия) коллоидного раствора КТ CdSe/ZnS515 [15]

При сравнении измеренных спектров ВФЛ коллоидных растворов КТ со спектрами поглощения было установлено, что полуширина максимума в спектре поглощения ( $FWHM(\lambda)=52$  нм,  $\Delta E=0,28$  эВ), соответствующего длине волны экситонного перехода  $1S_{h3/2} \rightarrow 1S_e$  больше полуширины основного максимума в спектре ВФЛ –  $FWHM(\lambda) = 24$  нм или  $\Delta E = 0,1$  эВ (Рисунок 2.5б). Как уже отмечалось ранее, измеряемый спектр ВФЛ для выбранного подансамбля КТ характеризуется только однородным уширением, составляющим несколько  $kT$ . В тоже время выявлено, что однородное уширение сопоставимо по порядку с величиной неоднородного уширения при комнатной температуре.

Отдельно построены спектры ВФЛ для каждого коллоидного раствора КТ для набора длин волн регистрации, то есть для разных по размерам подансамблей КТ (Рисунок 2.6). Спектры ВФЛ для набора длин волн регистрации для каждого выбранного раствора характеризуются различной интенсивностью ФЛ и, чем выше интенсивность максимума ФЛ, ответственного за основной экситонный переход  $1S_{h3/2} \rightarrow 1S_e$ , тем выше концентрация КТ данного подансамбля в коллоидном растворе.

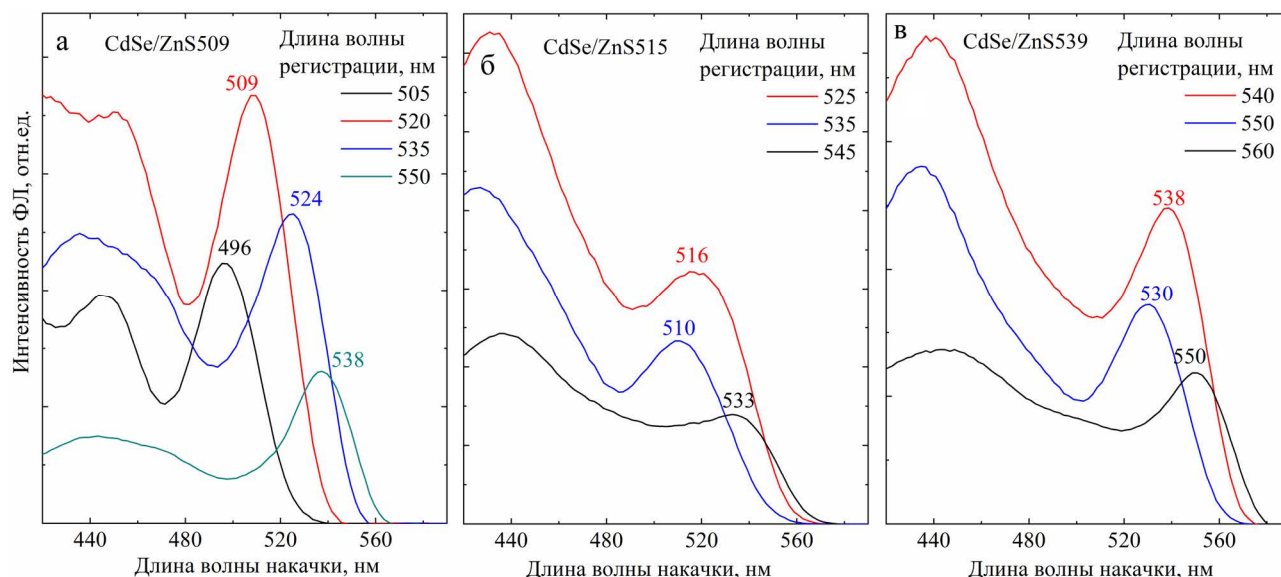


Рисунок 2.6 – спектры ВФЛ коллоидных растворов КТ CdSe/ZnS509 (а), CdSe/ZnS515 (б) и CdSe/ZnS539 (в) с обозначением длин волн перехода  $1S_{h3/2} \rightarrow 1S_e$  для выбранных длин волн регистрации [15]

### 2.1.3 Распределение исследуемых образцов КТ CdSe/ZnS по размерам

По измеренным спектрам ВФЛ был оценён радиус и дисперсия размеров исследуемых коллоидных растворов КТ при сравнении длины волны максимумов с теоретическими данными, представленными в работе [16]. Для каждого коллоидного раствора КТ измерялась интенсивность максимумов спектров ВФЛ, выбранных из набора спектров, представленных на Рисунке 2.4, с интервалом длин волн регистрации 5 нм. С учётом того, что ключевой вклад в амплитуду спектра ВФЛ вносят КТ фиксированного размера, было оценено распределение по размеру КТ для каждого образца (Рисунок 2.7). Сечение поглощения фотонов всеми подансамблями КТ считалось одинаковым. Погрешность определения размера КТ составляла менее 0,5 Å, определяемая спектральной шириной возбуждающего излучения и ошибкой при расчёте энергии основного экситонного перехода. Размеры наибольших по концентрации подансблей КТ составили  $\approx 23, 24, 26$  Å для коллоидных растворов КТ CdSe/ZnS509, CdSe/ZnS515 и CdSe/ZnS539, соответственно. Также отмечено, что распределения по размерам не симметричны относительно подансбля КТ с наибольшей концентрацией, – крыло, соответствующее КТ больших размеров, меньше крыла, соответствующего КТ с уменьшающимся размером. Такая особенность распределения КТ, по-видимому, связана с особенностями коллоидного роста нанокристаллов [156], а также с особенностями перепоглощения ФЛ – ФЛ от КТ меньшего размера может перепоглощаться КТ большего размера [437].

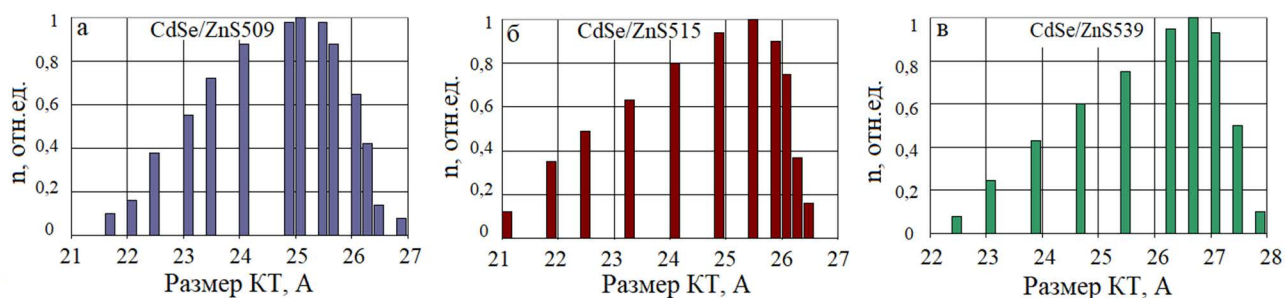


Рисунок 2.7 – распределение КТ по размерам в исследуемых образцах [15]

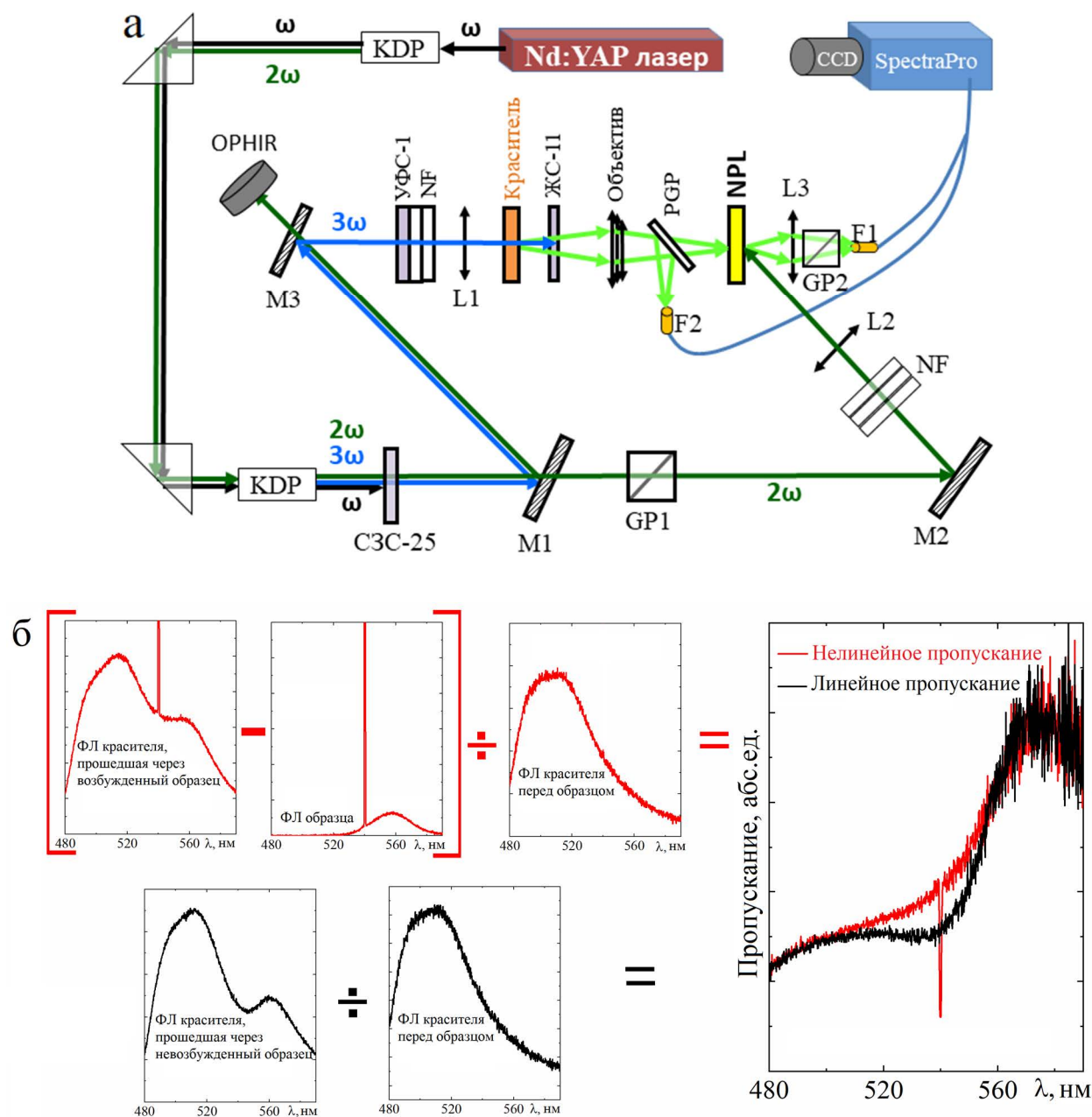
Данные измеренных распределений по размерам будут в дальнейшем учтены при анализе результатов нелинейно-оптических процессов в КТ при двухфотонном и однофотонном возбуждении экситонного перехода  $1S_{h3/2} \rightarrow 1S_e$  импульсами излучения  $Nd^{3+}:YAG$  лазера ( $\lambda_{\omega} = 1064$  нм) и его второй гармоники ( $\lambda_{2\omega} = 532$  нм), а также в случае однофотонного возбуждения импульсами второй гармоники  $Nd^{3+}:YAP$  лазера ( $\lambda_{2\omega} = 540$  нм). В случае однофотонного возбуждения излучением второй гармоники  $Nd^{3+}:YAG$  и  $Nd^{3+}:YAP$  коллоидных растворов КТ резонансно возбуждается подансамбль с размером, примерно 2,45 нм и 2,6 нм, соответственно (переход  $1S_{h3/2} \rightarrow 1S_e$ ). Причём, в коллоидных КТ CdSe/ZnS509 возбуждается подансамбль КТ наибольшего размера с наименьшей концентрацией. Однако, именно отстройка от резонанса оптического разрешённого перехода подансамблей наибольшей концентрации может давать существенный вклад в нелинейное изменение показателя преломления в области аномальной дисперсии (Раздел 1.4.2). Кроме этого, в коллоидных растворах КТ дополнительно может происходить возбуждение подансамблей большего ( $\approx 2,45 - 2,65$  нм) или меньшего ( $\approx 2,35 - 2,55$  нм) размера при излучении или поглощении оптического фона. При двухфотонном возбуждении реализуется возможность оптического поглощения не только на разрешённом в диполь-дипольном приближении экситонном переходе  $1S_{h3/2} \rightarrow 1S_e$ , (КТ с радиусом 2,45 нм) но и переходе  $1P_{h3/2} \rightarrow 1S_e$  (с радиусом 2,6 нм) – запрещённом при однофотонном поглощении.

## 2.2 Нелинейная модуляция поглощения коллоидных растворов квантовых точек CdSe/ZnS при стационарном однофотонном возбуждении экситонов

### 2.2.1 Экспериментальная методика накачки и зондирования

Нелинейная модуляция поглощения и ФЛ коллоидных растворов КТ исследовалась методом накачки и зондирования [438] от интенсивности накачки. В ходе работы была разработана и собрана уникальная экспериментальная установка, позволяющая измерять спектры дифференциального пропускания исследуемых образцов (Рисунок 2.8а).

Для осуществления стационарного или квазистационарного возбуждения экситонов в коллоидных нанокристаллах использовалось излучение  $Nd^{3+}:YAP$  лазера с длиной волны излучения 1080 нм (большинство исследований проведено при работе лазера в режиме одиночного импульса, длительность импульса 15 нс). Излучение лазера на основной частоте обозначено чёрным цветом на Рисунке 2.8. Кристаллом дигидрофосфата калия ( $KH_2PO_4$ , KDP) осуществлялось параметрическое преобразование частоты – генерация второй гармоники (длительность импульса  $\tau = 11$  нс,  $\lambda_{2\omega} = 540$  нм). При характерном времени излучательной рекомбинации экситонов в КТ, составляющем около 10 – 40 нс, осуществляется квазистационарное возбуждение экситонов (длительность импульсов накачки порядка времени излучательной рекомбинации экситонов). Распространение излучения второй гармоники выделено зелёным цветом на Рисунке 2.8а. Двумя прямоугольными призмами, излучение на основной и удвоенной частоте перенаправляется на кристалл ADP (дигидрофосфат аммония  $NH_4H_2PO_4$ ) для осуществления генерации суммарной частоты – генерации третьей гармоники (длительность импульса  $\tau = 9$  нс,  $\lambda_{2\omega} = 360$  нм, синий цвет на Рисунке 2.8а).



$L1, L2, L3$  – линзы с фокусными расстояниями  $f = 50, 160$  и  $30$  мм, соответственно;  $KDP$  – кристаллы удвоения частоты и сложения частот;  $M1, M2, M3$  – диэлектрические зеркала;  $GP1, GP2$  – скрещенные призмы Глана,  $NF$  – нейтральные светофильтры;  $PGP$  – плоскопараллельная пластинка;  $F1, F2$  – световоды

Рисунок 2.8 – а) схема экспериментальной установки накачки и зондирования для измерения спектров дифференциального пропускания [438]; б) описание методики расчёта спектров дифференциального пропускания

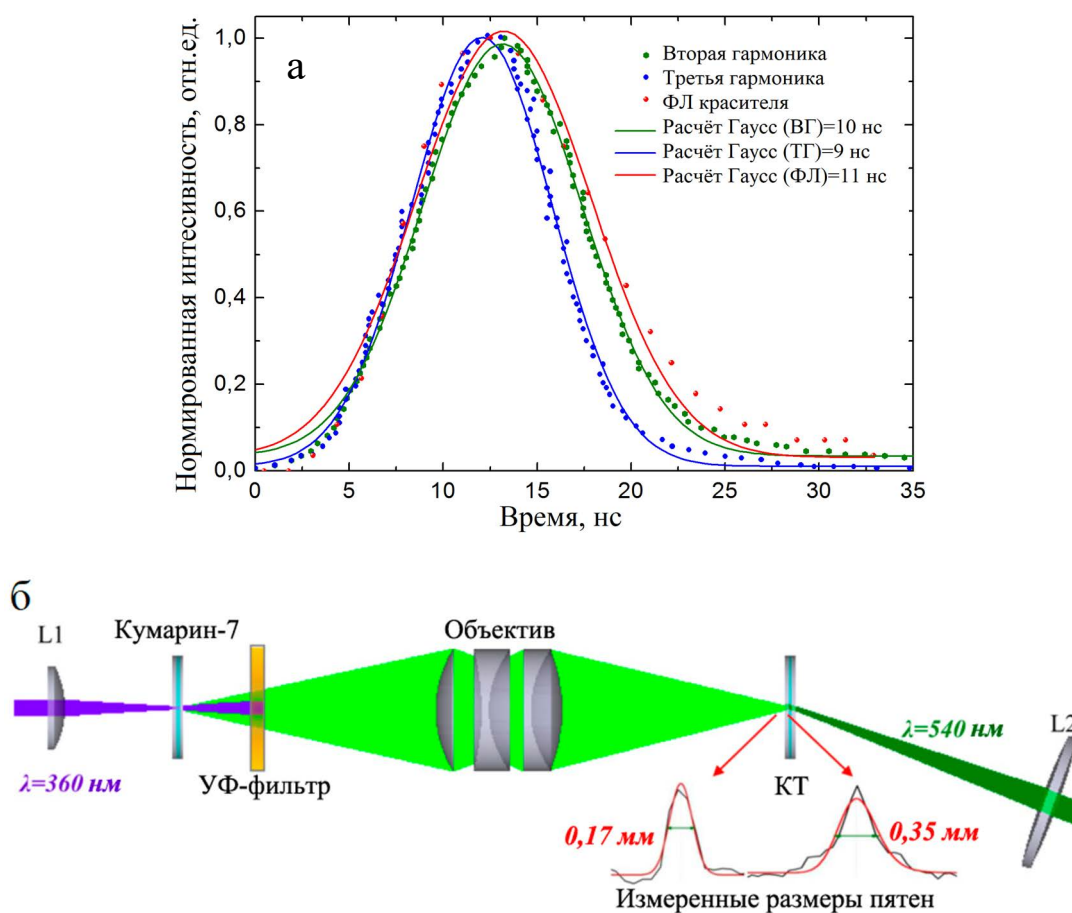


Рисунок 2.9 – а) измеренная длительность импульса второй и третьей гармоники  $Nd^{3+}:YAP$  лазера с модуляцией добротности, а также длительность ФЛ Кумарина 7 при возбуждении импульсами третьей гармоники  $Nd^{3+}:YAP$  лазера; б) схема возбуждения и зондирования коллоидных растворов КТ (на вставке представлено распределение интенсивности по поперечному сечению зондирующего луча – 0,17 мм и луча накачки – 0,35 мм, в области их пересечения) [438]

Излучение лазера на основной частоте отрезалось цветным светофильтром (СЗС-25). Далее излучение на удвоенной и утроенной лазерной частоте разделялось дихроичным зеркалом (M1), полностью отражающим излучение третьей гармоники лазера (360 нм). При этом, излучение второй гармоники (540 нм) отражалось от непросветлённой задней поверхности данного зеркала. Прошедшее через зеркало излучение второй гармоники лазера диэлектрическим зеркалом (M3,  $R_{\lambda=540} = 99,9\%$ ), направлялось через фокусирующую линзу (L2) на кювету с исследуемым образцом. Излучение накачки формировалось в пятно возбуждения на образце диаметром 0,5 мм. Минимальный размер пятна накачки и максимальная интенсивность накачки достигалась бы при расположении образца в фокусе линзы L2. Однако, для обеспечения зондирования полностью возбуждённого объёма



нанокристаллов в коллоидном растворе размер пятна накачки изменялся в диапазоне от 0,35мм до 1 мм (Рисунок 2.9б). Интенсивность накачки настраивалась нейтральными оптическими фильтрами.

Отражённое от дихроичного зеркала (M1) излучение третьей гармоники направлялось диэлектрическим зеркалом M3 на кювету с органическими красителями, предварительно сфокусированное линзой L1. Фильтром УФС-1 отрезалось излучение второй гармоники (540 нм), передающееся в данный канал оптической схемы из-за отражения от непросветлённых поверхностей диэлектрических зеркал. Сфокусированная объективом Юпитер-3 ФЛ красителя, обозначенная светло-зелёным цветом на Рисунке 2.8а, использовалась в качестве зондирующего излучения, отслеживающего модуляцию поглощения, наведённую импульсом накачки. Объектив Юпитер-3 позволял сфокусировать зондирующее излучение в пятно размером примерно 0,2 мм (Рисунок 2.9б). В качестве красителей использовались Кумарин 120, Кумарин 7 и Кетон Рэд. Спектры ФЛ красителей представлены на Рисунке 2.10.

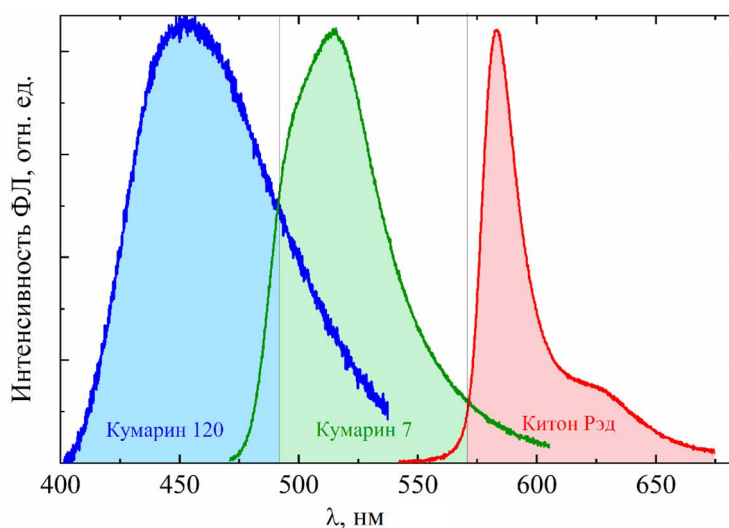


Рисунок 2.10 – спектры ФЛ красителей Кумарин 120, Кумарин 7 и Кетон Рэд, используемых в качестве зондирующего излучения

Последовательное применение различных красителей позволяло измерять пропускание в широком спектральном диапазоне, охватывающем диапазоны длин волн экситонных переходов исследуемых нанокристаллов в видимом диапазоне. Органические красители были выбраны в качестве зондирующего излучения, так как длительность их излучательной рекомбинации на порядок ниже длительности импульсов накачки используемого лазера (Рисунок 2.9а). Таким образом? достигалось совмещение в пространстве и во времени импульсов накачки и зондирования. Фильтр ЖС-11 использовался для поглощения

остаточного излучения на длине волны третьей гармоники 360 нм, для избегания пересвечивания высокочувствительной матрицы, используемой CCD-камеры, при этом фильтр ЖС-11 пропускал излучение ФЛ красителей.

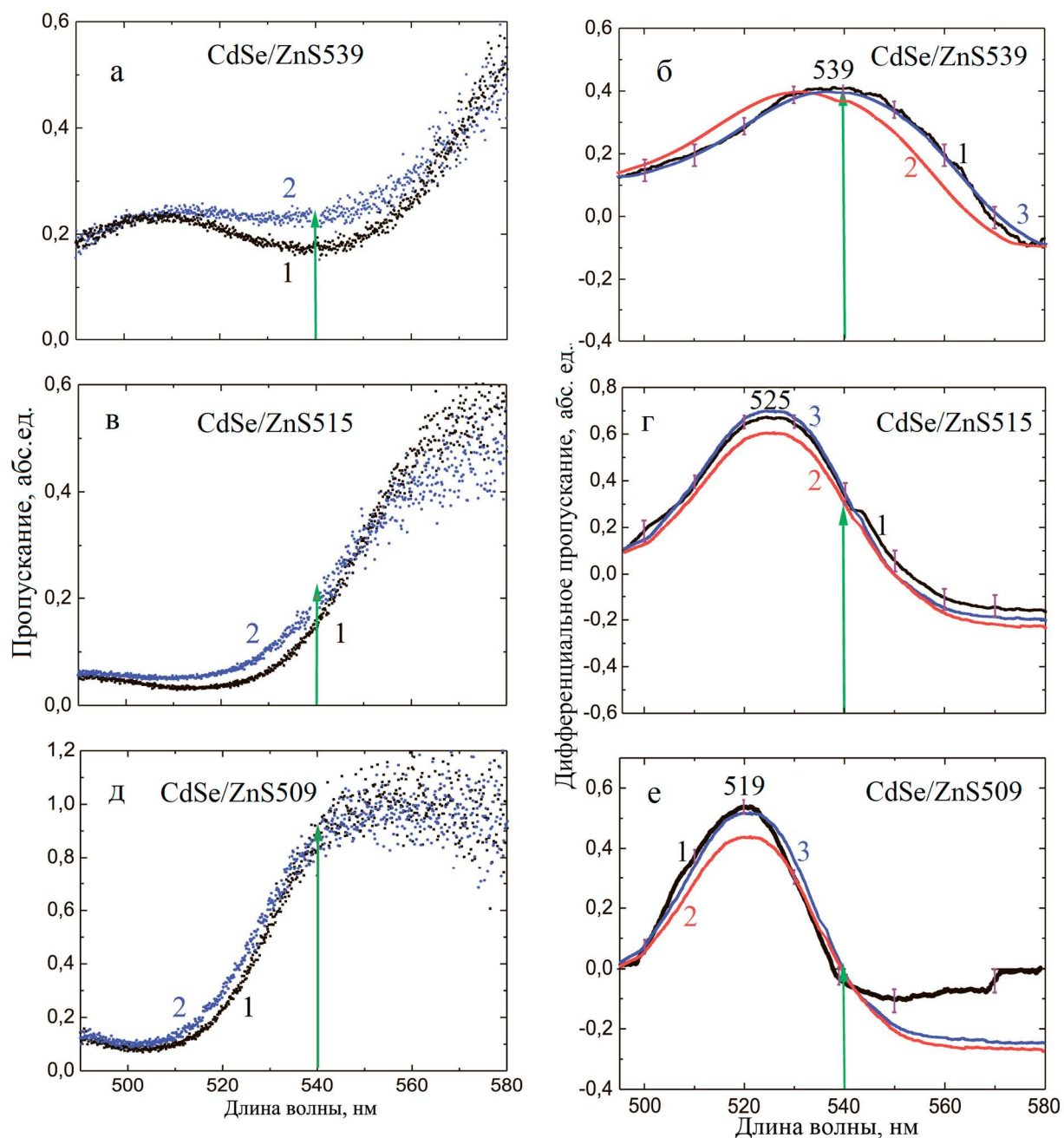
Излучение ФЛ красителя, прошедшее через возбуждённый (или невозбуждённый) образец, фокусировалось линзой L3 на приёмном световоде F1, а отведенная плоскопараллельной пластинкой PGP часть исходного пробного спектра на световоде F2, передающих излучение на спектрометр SpectraPro, совмещённый с CCD-камерой (устройство многожильного световода представлено на Рисунок 2.3б). Для уменьшения интенсивности рассеянного излучения второй гармоники лазера, поступающего на CCD-камеру, использовались скрещенные призмы Глана (PG1 и PG2).

### *2.2.2 Конкуренция эффектов заполнения состояний и итарковского и температурного длинноволнового сдвига в КТ CdSe/ZnS*

Линейный и нелинейный спектры пропускания коллоидных растворов КТ CdSe/ZnS (Рисунок 2.11а,в,д) были измерены с использованием пробного излучения красителя Coumarin-7, спектр ФЛ которого согласуется с длиной волны экситонного перехода КТ выбранных размеров. Интенсивность возбуждающих импульсов накачки достигала  $\approx 10$  МВт/см<sup>2</sup>. Используя измеренные спектры пропускания возбуждённого  $T(\lambda, I)$  и невозбуждённого  $T_0(\lambda)$  образца, рассчитывались спектры дифференциального пропускания DT (Рисунок 2.11 б, г, е):

$$DT(\lambda, I) = \frac{T(\lambda, I) - T_0(\lambda)}{T_0(\lambda)}, \quad (2.1)$$

Было измерено увеличение пропускания в спектрах всех трёх образцов коллоидных КТ при стационарном однофотонном возбуждении основного экситонного перехода коллоидных КТ [438], что может приводить к насыщению поглощения. Рост пропускания экситонного перехода  $1S_{h3/2} \rightarrow 1S_e$  в коллоидном растворе CdSe/ZnS539 (Рисунок 2.11а) при резонансном возбуждении и в CdSe/ZnS515 и CdSe/ZnS509 при возбуждении с длинноволновой отстройкой от максимума поглощения (Рисунок 2.11в и д, соответственно) связано с процессом заполнения состояний [427]. Несмотря на то, что основной экситонный переход коллоидного раствора КТ CdSe/ZnS509, максимально отстроенного от резонансного режима возбуждения, и длина волны накачки соответствует практически области прозрачности образца, измеренная модуляция пропускания не уступает даже резонансно возбуждаемому образцу КТ CdSe/ZnS539.



Зелёной стрелкой обозначена длина волны лазерного излучения

Рисунок 2.11 – спектры линейного пропускания (чёрные точки) и нелинейного пропускания (синие точки) образцов КТ  $CdSe/ZnS509$  (а),  $CdSe/ZnS515$  (в),  $CdSe/ZnS539$  (д); спектры дифференциального пропускания образцов КТ  $CdSe/ZnS509$  (б),  $CdSe/ZnS515$  (г),  $CdSe/ZnS539$  (е), где чёрная кривая – экспериментальные данные, синяя кривая – расчёт с учётом только эффекта заполнения состояний, красная кривая – расчёт с учётом эффектов заполнения состояний и зарядово-индуцированного штарковского сдвига [438]

При возбуждении КТ CdSe/ZnS515 и CdSe/ZnS509 с отстройкой от резонанса установлен рост пропускания в высокоэнергетичной области спектра пропускания, по отношению к длине волны накачки. При резонансном возбуждении перехода  $1S_{h3/2} \rightarrow 1S_e$  максимум в спектре дифференциального пропускания совпадает с минимумом пропускания (Рисунок 2.11а,б), в то время как при возбуждении с отстройкой от резонанса КТ CdSe/ZnS515 и CdSe/ZnS509 максимум дифференциального пропускания 525 нм и 519 нм не совпадает ни с минимумом спектра пропускания 515 нм и 509 нм, соответственно, ни с длиной волны накачки – 540 нм (Рисунок 2.11г,е). Данная особенность может быть связана со значительным однородным уширением линии экситонного поглощения в КТ, сравнимым с неоднородным уширением. Установлено, что максимум спектра дифференциального пропускания для данных двух образцов сдвинут на  $\approx 10$  нм ( $\approx 47$  мэВ) от минимума пропускания, а от длины возбуждения – на  $\approx 15$  нм ( $\approx 66$  мэВ) и  $\approx 21$  нм ( $\approx 93$  мэВ). Кроме этого, измерена полуширина спектров дифференциального пропускания всех трёх образцов, которая составила примерно 26 нм (0,12 мэВ), 30 нм (135 мэВ) и 38 нм (163 мэВ) для КТ CdSe/ZnS509, CdSe/ZnS515 и CdSe/ZnS539, соответственно. Как показано в Разделе 2.1.2 и работе [438] однородное уширение линий экситонного поглощения исследуемых образцов КТ составляет  $\approx 24$  нм, в то время как неоднородное уширение  $\approx 52$  нм. Для образца, максимально отстроенного от резонанса CdSe/ZnS509, возбуждается один наибольший по размеру подансамбль КТ, при этом, по-видимому, возбуждение осуществляется с поглощением энергии оптических фононов, что подтверждается коротковолновым сдвигом максимума спектра дифференциального пропускания относительно длины волны возбуждения (Рисунок 2.11е). Аналогичная особенность обнаружена и для образца CdSe/ZnS515, но с большей полушириной спектра дифференциального пропускания и меньшим сдвигом его максимума относительно длины волны накачки (Рисунок 2.11г). Для резонансно возбуждаемых КТ CdSe/ZnS539 измерена наибольшая полуширина спектра дифференциального пропускания (Рисунок 2.11б). Таким образом, при приближении длины волны накачки к резонансу с основным экситонным переходом возбуждается наибольшее количество КТ из разных по размеру подансамблей с участием оптических фононов как при их поглощении, так и с их излучением. Таким образом, экситон-фононное взаимодействие в КТ может играть существенную роль при поглощении фотонов, энергия которых отстроена от энергии экситонного перехода  $1S_{h3/2} \rightarrow 1S_e$ . Так в коллоидных растворах КТ CdSe/ZnS515 и CdSe/ZnS509 максимальное изменение пропускания обнаружено в коротковолновой области полосы поглощения относительно длины волны накачки. Осуществляется возбуждение с отстройкой от резонансного возбуждения второй гармоники лазера подансамбля КТ с максимальной концентрацией в пределах нескольких энергий LO-фонона.

С другой стороны, наведённый длинноволновый зарядово-индуцированный штарковский сдвиг также может приводить к смещению максимума спектров дифференциального пропускания в коротковолновую область относительно длины волны накачки. На Рисунке 2.12 представлено схематичное изображение, раскрывающее данную особенность для однородно уширенных линий поглощения при учёте только эффекта заполнения состояний и при учёте как эффекта заполнения состояний, так и красного сдвига спектра поглощения при резонансном и нерезонансном возбуждении [439].

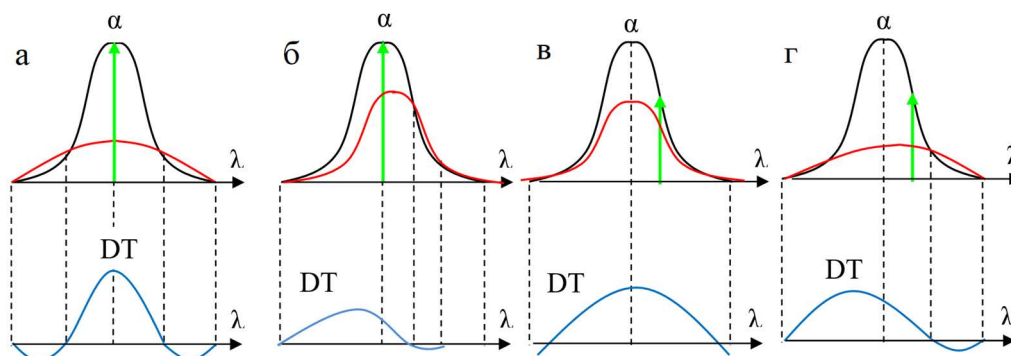


Рисунок 2.12 – схематичное изображение линейного спектра поглощения однородно уширенной линии (чёрная кривая), нелинейного спектра поглощения при воздействии излучением накачки (красная кривая), а также спектра дифференциального пропускания (синяя кривая) при резонансном возбуждении (а, б) и при длинноволновой отстройке от резонанса (в, г), с учётом только эффекта заполнения состояний (а, в) и с учётом одновременного действия эффекта заполнения состояний и длинноволнового эффекта Штарка [439]

Штарковский сдвиг может приводить к увеличению поглощения в случае длинноволновой отстройки (Рисунок 2.12г) и уменьшению поглощения при резонансном возбуждении (Рисунок 2.12б) [47, 222, 223]. Таким образом, при нерезонансном возбуждении КТ CdSe/ZnS515 и CdSe/ZnS509 красный сдвиг спектров пропускания будет приводить к росту экситонного поглощения, в то время как эффект заполнения состояний приводит к уменьшению поглощения.

Для определения вклада эффекта заполнения состояний (насыщение поглощения) и эффекта Штарка в изменение поглощения было проведено численное моделирование пропускания исследуемых коллоидных растворов КТ с учётом обоих эффектов [438]. Зависимость пропускания однородно уширенной линии  $T(\lambda, I)$  можно записать в виде [438]:

$$T(\lambda, I) = \exp \frac{-\alpha_0 z}{1 + I/I_s + \delta^2}, \quad (2.2)$$

$$\delta = \frac{\omega - \omega_{21} + \Delta\varepsilon/\hbar}{\gamma_{21}}, \quad (2.3)$$

где  $\alpha_0$  [ $\text{см}^{-1}$ ] – коэффициент поглощения,  $z$  – оптический путь кюветы с исследуемыми коллоидными КТ ( $z = 1$  мм),  $I$  и  $I_s$  – интенсивности накачки и интенсивность насыщения поглощения ( $I_s \approx 3$  МВт/ $\text{см}^2$ ,  $I \approx 10$  МВт/ $\text{см}^2$ ),  $\delta$  – отстройка частоты излучения возбуждающих импульсов  $Nd^{3+}:YAP$ -лазера  $\omega$  (вторая гармоника) от частоты основного экситонного перехода КТ  $\omega_{21}$ ,  $\gamma_{21}$  – полуширина линии поглощения,  $\Delta\varepsilon$  – величина сдвига дискретных уровней в КТ под действием зарядово-индуцированного эффекта Штарка.

Штарковский сдвиг уровня энергии одиночной КТ может быть вычислен во втором порядке теории возмущений [440]:

$$\Delta\varepsilon = \sum_{n \geq 2} \frac{|\langle \psi_1 | eFz | \psi_n \rangle|^2}{E_1 - E_n} = (eF)^2 \sum_{n \geq 2} \frac{Z_{1n}^2}{E_1 - E_n}, \quad (2.4)$$

где  $F$  – амплитуда электрического поля,  $E_1$  и  $E_n$  – энергии основного и  $n$ -го возбуждённого состояний КТ,  $Z_{1n} = |\langle \psi_1 | z | \psi_n \rangle|$  – дипольный момент в направлении, параллельном электрическому полю. Таким образом, штарковский сдвиг уровней в КТ возрастает пропорционально четвёртой степени размера КТ (Уравнение (2.4)), так как дипольный момент вдоль направления электрического поля, образованного электроном и дыркой при захвате обоих на поверхность, пропорционален эффективному размеру КТ ( $L$ ), а энергия в знаменателе определяется как  $(\pi^2 \hbar^2 / 2m)L^{-2}$ . Из расчёта, что сдвиг в основном определяется членом с  $n = 2$  [441], выражение (2.4) можно записать в упрощённом виде:

$$\Delta\varepsilon \approx - \frac{(eFz_{21})^2}{E_2 - E_1} \quad (2.5)$$

При исключении эффекта туннелирования (принимается условие высоких потенциальных барьеров) выполняются следующие соотношения  $z_{12} = (4/3\pi)^2 a$ ,  $E_2 - E_1 = 3E_1$  и  $E_1 = (\hbar/2m^*)(\pi/a)^2$ , штарковский сдвиг в КТ описывается выражением [441]:

$$\Delta\varepsilon = - \frac{1}{3} \left( \frac{4}{3\pi} \right)^4 \frac{(eFa)^2}{E_1}, \quad (2.6)$$

где  $a$  – радиус КТ,  $E_1$  – энергия основного экситонного состояния в КТ ( $E_1 = \frac{\hbar}{2m^*} \left( \frac{\pi}{a} \right)^2$ ,  $m^*$  – эффективная масса экситона). Основываясь на измеренных данных распределения по размерам каждого из образцов (Рисунке 2.7), расчёт изменения пропускания для каждого из образцов проводился по семи подансамблям КТ различного размера. Ввиду существенного однородного уширения линий поглощения на длине волны основного экситонного перехода, сравнимого с неоднородным (Рисунок 2.5б), помимо резонансно возбуждаемых подансамблей КТ в коллоидных растворах, нелинейная модуляция пропускания определялась и близкими по

размерам подансамблями КТ. Расчёт спектров дифференциального пропускания производился с учётом красного штарковского сдвига для каждого подансамбля исследуемых коллоидных растворов КТ.

Спектры дифференциального пропускания рассчитывались по формуле (2.1) с использованием выражений (2.2), (2.3) и (2.6) при учёте только эффекта заполнения состояний ( $\Delta\varepsilon = 0, 2$  - красные кривые, Рисунок 2.11 б, г, е), и при совместном влиянии эффекта заполнения состояний и эффекта Штарка (3 - синие кривые, Рисунок 2.11 б, г, е).

При сравнении результатов расчётных спектров с экспериментальными результатами был определён вклад в нелинейное поглощение коллоидных растворов КТ CdSe/ZnS как эффекта заполнения состояний, так и зарядово-индуцированного эффекта Штарка, т.е. для всех трёх образцов характерно сосуществование обоих эффектов [438]. При резонансном возбуждении образца КТ CdSe/ZnS539 величина длинноволнового сдвига спектра пропускания составила  $\approx 10$  мэВ, а в образцах меньшего размера CdSe/ZnS509 и CdSe/ZnS515, возбуждение которых осуществлялось в длинноволновом крае экситонного поглощения, сдвиг составил  $\approx 7$  мэВ, в которых не все подансамбли КТ вносят вклад в модуляцию пропускания. Несовпадение экспериментальной зависимости и расчётной кривой для образца КТ CdSe/ZnS509 в длинноволновой области объясняется возбуждением образца, по сути, в область прозрачности всех подансамблей КТ, и возбуждение экситонов становится возможным только при участии оптических фононов, что обсуждалось ранее (Рис. 2.11е).

Причиной длинноволнового сдвига спектра поглощения может быть и нагрев раствора КТ под действием мощного лазерного излучения. Тем не менее, даже если брать в расчёт преобразования всей энергии возбуждающих лазерных импульсов в нагрев коллоидного раствора КТ, температурный сдвиг максимума спектра экситонного поглощения составил бы менее 4 мэВ (по проведённой оценке, длинноволновое смещение спектра экситонного поглощения составляет около  $0,5 \text{ \AA}/\text{K}$ .) В работе по изучению сильной фотоиндуцированной нелинейности в КТ CdSe/ZnS, приводящей к формированию интерференционных картин, также сообщалось о нетепловой природе явления [442].

Дополнительно было проведено исследование нелинейной модуляции пропускания исследуемых образцов КТ CdSe/ZnS на длине волны накачки (540 нм) в зависимости от интенсивности возбуждающих импульсов  $I_0$  при большей фокусировке лазерного излучения (Рисунок 2.12). Обнаружено насыщение поглощения при интенсивностях  $\approx 3 \text{ МВт}/\text{см}^2$ . Увеличение пропускания с ростом интенсивности возбуждения до интенсивности насыщения ( $I_s$ ) для всех трёх образцов может быть объяснено доминирующим 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 (Рисунок 2.13а), в то время как для образцов КТ CdSe/ZnS509 и CdSe/ZnS515 может приводить к увеличению поглощения [438]. Как видно из Рисунков 2.13(б, в) пропускание растворов КТ CdSe/ZnS509 и CdSe/ZnS515 достигает максимума при интенсивностях 20 и 10 МВт/см<sup>2</sup>, соответственно, после чего начинает уменьшаться. Снижения пропускания резонансно возбуждаемого раствора КТ CdSe/ZnS539 при интенсивностях импульсов накачки существенно больших  $I_S$  не обнаружено, а значение пропускания достигает постоянного значения. Данная особенность позволяет исключить влияние рассеяния Тиндаля [443, 444] и/или процессов Оже-рекомбинации [445, 446], которые могли вызывать увеличение поглощения в исследуемых растворах КТ. Зависимости пропускания, измеренные при изменении интенсивности лазерного возбуждения от минимального до максимального значения (чёрные квадраты) и от максимального до минимального (красные круги), совпадают в пределах погрешности эксперимента, что позволяет исключить возможное влияние эффектов фотозатемнения [447].

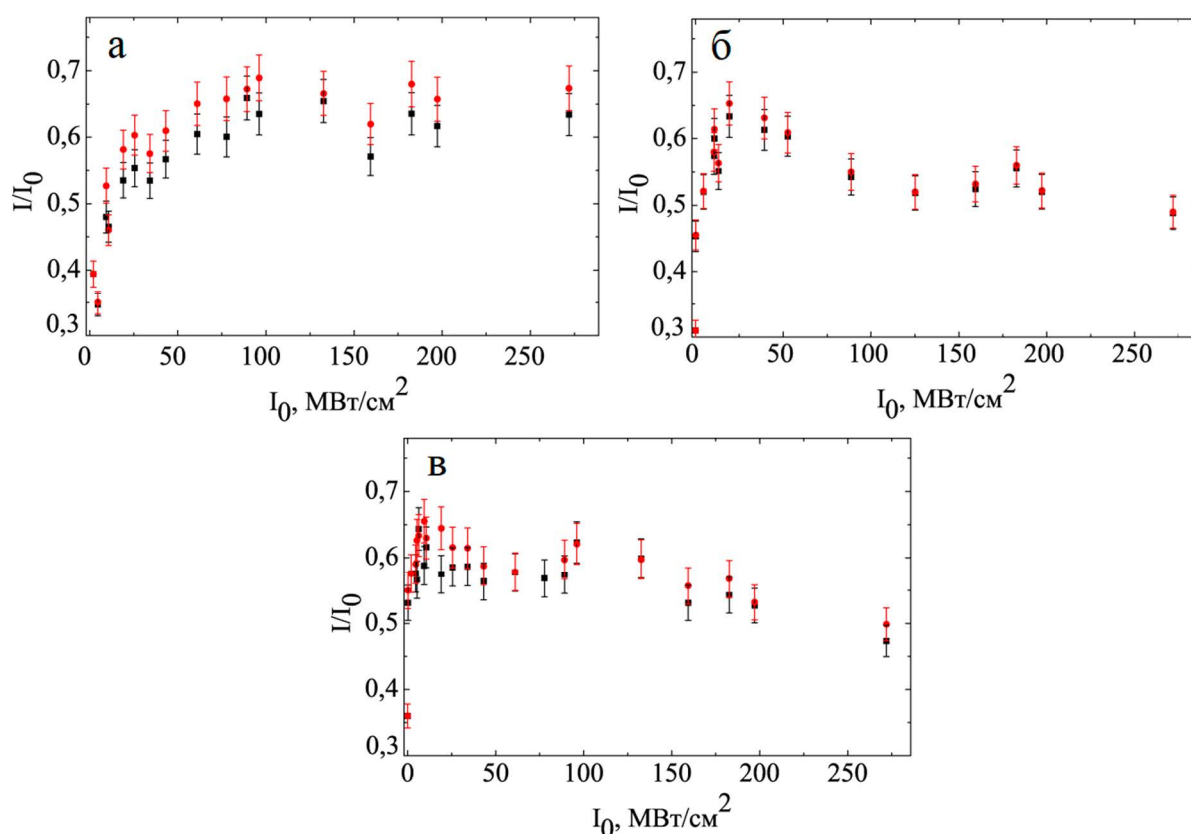


Рисунок 2.13 – зависимость пропускания коллоидных растворов КТ CdSe/ZnS509 (а), CdSe/ZnS515 (а) и CdSe/ZnS539 (а) от интенсивности импульсов накачки [438]



## 2.3 Насыщение поглощения и синий сдвиг спектров дифференциального пропускания при резонансном и нерезонансном возбуждении экситонов в коллоидных КТ CdSe

### 2.3.1 Спектры поглощения и фотолюминесценции коллоидных растворов КТ CdSe

В данном разделе подробно изучены зависимости изменения пропускания однокомпонентных КТ CdSe526 и CdSe542, выращенных с помощью модифицированного коллоидного синтеза [436] (образцы предоставлены группой к.х.н. Дорофеева С.Г., химический факультет МГУ.). Числа в обозначении образцов соответствуют длинам волн перехода  $1S_{h3/2} \rightarrow 1S_e$  (Рисунок 2.14). Температура синтеза составляла 180°C и 210°C для образцов КТ CdSe526 и CdSe542. Коллоидные нанокристаллы CdSe526 представляли собой сферические КТ (Рисунок 2.15а), нанокристаллы CdSe542 – слегка вытянутые КТ (наностержни) (Рисунок 2.15б). Рассчитанное по ПЭМ-изображениям распределение по размерам исследуемых образцов представлено на Рисунках 2.15в,г. Особенности модуляции поглощения с ростом интенсивности возбуждения КТ CdSe были изучены в методе накачки и зондирования, подробно описанным в Разделе 2.2.1 [438]. Накачка осуществлялась импульсами второй гармоники  $Nd^{3+}:YAP$  -лазера, а зондирование импульсами широкополосной ФЛ Кумарина-7 и Кумарина-120, возбуждаемых импульсами третьей гармоники того же лазера. Интенсивность возбуждающего излучения варьировалась от 0,3 до 9,8 МВт/см<sup>2</sup>. Резонансный и нерезонансный режим возбуждения обеспечивался использованием КТ двух разных размеров КТ CdSe526 и CdSe542, соответственно. Отстройка частоты возбуждающего излучения от частоты основного экситонного перехода в КТ CdSe526 реализована в пределах однородно уширенной линии. Спектры поглощения растворов КТ CdSe542 и CdSe526 характеризуются выраженной полосой поглощения, которая соответствует основному экситонному переходу  $1S_{h3/2} \rightarrow 1S_e$ . Максимумы спектров ФЛ сдвинуты в красную область (стоксов сдвиг) относительно длин волн экситонного перехода  $1S_{h3/2} \rightarrow 1S_e$  в исследуемых образцах КТ (Рисунок 2.14).

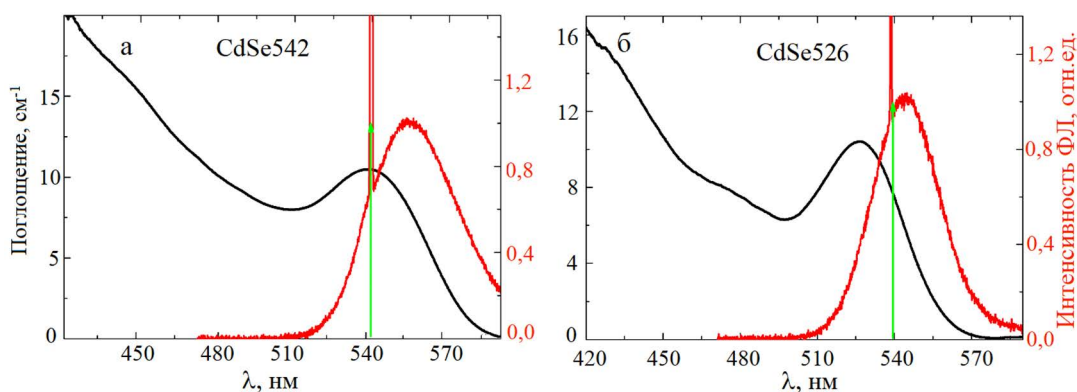


Рисунок 2.14 – линейные спектры поглощения (чёрные линии) и ФЛ (красные линии) коллоидных растворов КТ CdSe542 (а) и CdSe526 (б) [448]

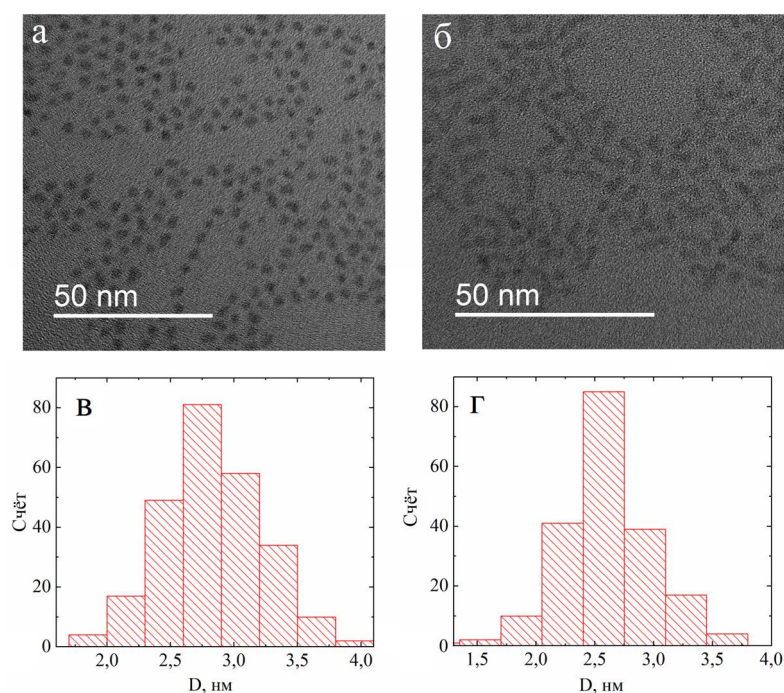


Рисунок 2.15 – ПЭМ-изображения коллоидных КТ CdSe542 (а) и CdSe526 (б) и распределение по размерам КТ CdSe542 (в) и CdSe526 (г) (предоставлены группой к.х.н. Дорофеева С.Г., химический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова)

### 2.3.2 Спектры дифференциального пропускания коллоидных растворов КТ CdSe

При изменении интенсивности возбуждающих импульсов от 0,3 до 9,8 МВт/см<sup>2</sup> была измерена модуляция пропускания коллоидных растворов КТ CdSe542 и CdSe526 (Рисунок 2.16а и Рисунок 2.17а, соответственно). По измеренным спектрам линейного и нелинейного пропускания были рассчитаны по Формуле (2.1) спектры дифференциального пропускания коллоидных растворов КТ CdSe542 и CdSe526 при различных интенсивностях возбуждающих импульсов (Рисунок 2.16б и Рисунок 2.17б, соответственно).

При резонансном возбуждении КТ CdSe542 (Рисунок 2.16б) установлено максимальное уменьшение поглощения на длине волны минимума пропускания в области экситонного перехода  $1S_{h3/2} \rightarrow 1S_e$ , отстроенная на 2 нм от длины волны возбуждения. При нерезонансном возбуждении раствора КТ CdSe526 (Рисунок 2.17б) максимальное уменьшение поглощения установлено на длине волны 533 нм, отстроенной в длинноволновую область от минимума пропускания в области экситонного перехода  $1S_{h3/2} \rightarrow 1S_e$  (526 нм), и в коротковолновую область от длины волны накачки (540 нм). Данная особенность может указывать на то, что наибольший вклад в уменьшение поглощения вносит подансамбль КТ наибольшей концентрации в пределах линии однородного уширения [438, 448].

По спектрам дифференциального пропускания обнаружен рост пропускания на длинах волн, отстроенных в коротковолновую область относительно длины волны накачки, независимо от исследуемого образца – резонансного CdSe542 или нерезонансного CdSe526. Установлено, что максимумы в спектрах дифференциального пропускания растворов КТ CdSe542 и CdSe526 на длинах волн 494 нм (2,51 эВ) нм и 489 нм (2,54 эВ), соответственно, относятся к переходу  $1P_{h3/2} \rightarrow 1P_e$  [16, 22, 41, 234, 448, 449]. Энергетический зазор между дырочными уровнями  $1S_{h3/2}$  и  $1P_{h3/2}$  составляет около 0,03 эВ, что при комнатной температуре приводит к процессу передачи энергии между данными близкорасположенными дырочными уровнями (Рисунок 2.18в), что может существенно влиять на просветление экситонного перехода  $1P_{h3/2} \rightarrow 1P_e$ .

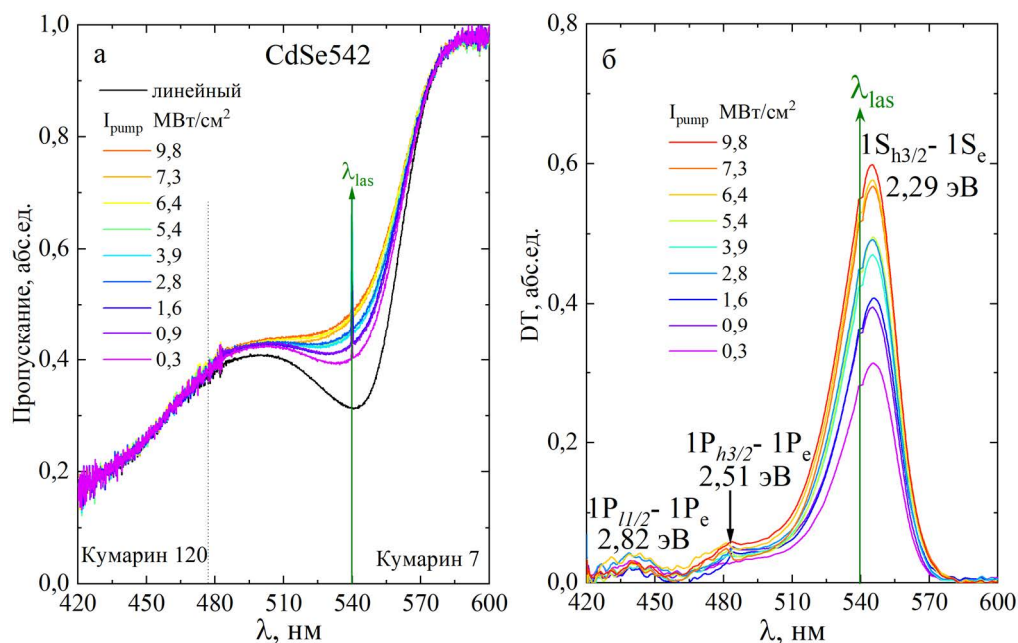


Рисунок 2.16 – а) спектры линейного (чёрная кривая) и нелинейного (красная кривая) пропускания коллоидного раствора КТ CdSe542; б) спектры дифференциального пропускания КТ CdSe542 при различных интенсивностях импульсов накачки

Кроме этого, стоит отметить, что переход  $1P_{h3/2} \rightarrow 1P_e$  достаточно близок по энергии к переходу  $1S_{h1/2} \rightarrow 1S_e$ , и просветление высокоэнергетичного перехода по сравнению с энергией возбуждающих фотонов может быть связано с заполнением электронного уровня  $1S_e$ , что проявляется в изменении поглощения, связанного с переходами со дырочных уровней  $1S_{h1/2}$  и  $1P_{h3/2}$  на заполненный электронный  $1S_e$ .

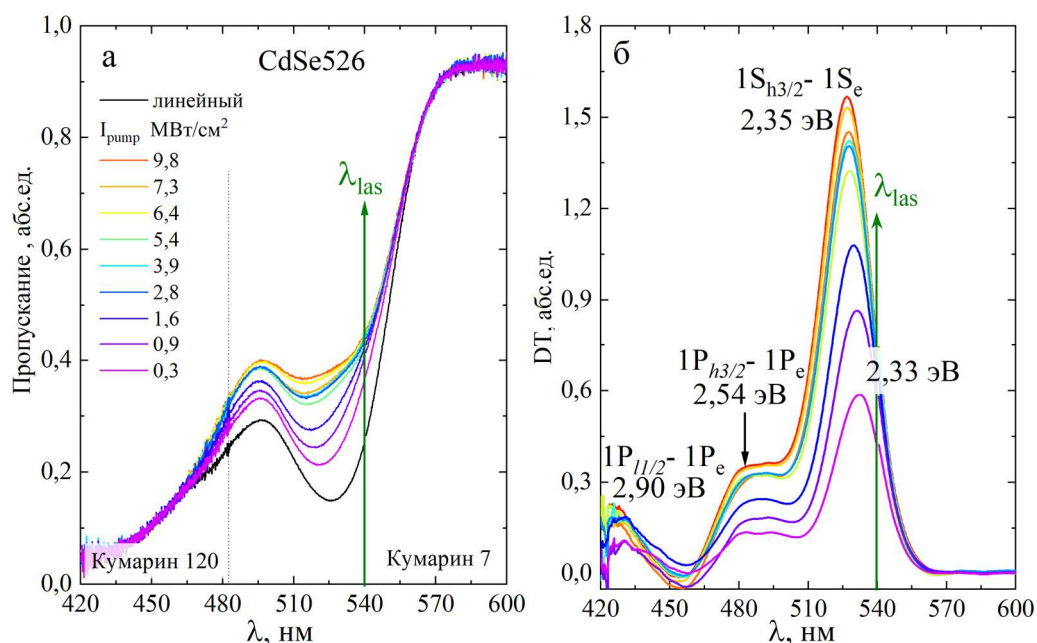
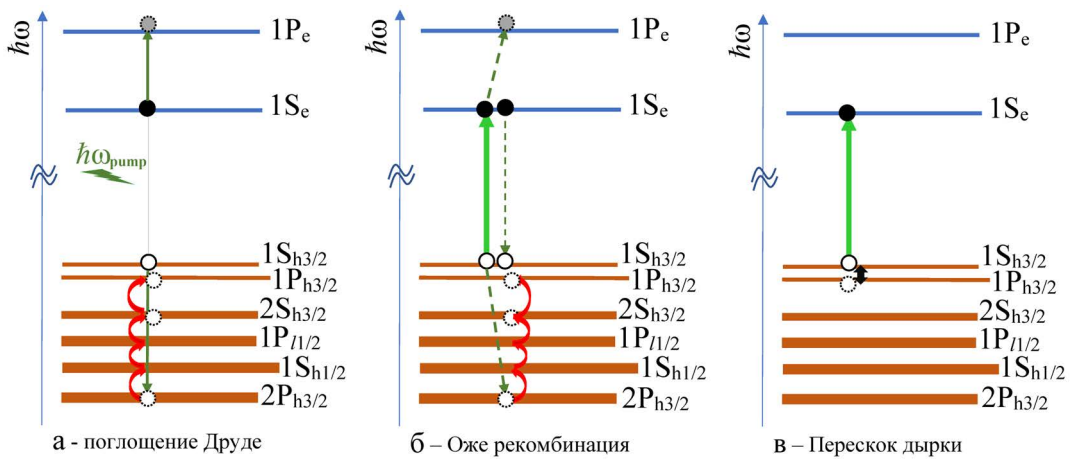


Рисунок 2.17 – а) спектры линейного (чёрная кривая) и нелинейного (красная кривая) пропускания коллоидного раствора КТ CdSe526; б) спектры дифференциального пропускания растворов КТ CdSe526 в зависимости от интенсивности импульсов накачки

Максимумы в спектрах дифференциального пропускания растворов КТ CdSe542 и CdSe526 на длинах волн 440 (2,82 эВ) нм и 427 нм (2,9 эВ), соответственно, относятся к экситонному переходу  $1P_{l1/2} \rightarrow 1P_e$  [16, 234]. Установленное просветление данного высокоэнергетичного перехода по сравнению с энергией возбуждающих фотонов может быть объяснено заполнением высоколежащего электронного уровня  $1P_e$  и низколежащего дырочного уровня  $1P_{l1/2}$  несколькими основными процессами. Первый процесс, приводящий к просветлению перехода  $1P_{l1/2} \rightarrow 1P_e$  (Рисунок 2.18а), связан с поглощением энергии фотонов накачки возбужденными электронами (или/и дырками), находящимися на заполненном уровне  $1S_e$  (и/или  $1S_{h3/2}$ ), и дальнейшей быстрой (единицы пикосекунд) термализацией по высокоэнергетичным квазинепрерывным дырочным состояниям. Данный процесс напоминает внутризонные переходы в объёмных полупроводниках – поглощение Друде. Важно отметить, что ввиду сильной локализации электрона и дырки в КТ, ВФ которых

сильно перекрываются, избыточная или недостающая энергия, необходимая для перехода на конкретный электронный или дырочный уровень, может передаваться между носителями заряда. Второй процесс, приводящий к насыщению экситонного перехода  $1P_{1/2} \rightarrow 1P_e$  (Рисунок 2.18б), связан с участием второго экситона в КТ, который безызлучательно рекомбинирует, передавая свою энергию оставшемуся экситону. Таким образом, появляется экситон с энергией, существенно превосходящей энергию основного экситона и энергию возбуждающих фотонов. Данный процесс, связанный с участием трёх частиц, и относится к безызлучательной Оже-рекомбинации [430, 435].



Светло-зелёная стрелка соответствует поглощению фотонов; зеленые сплошные стрелки описывают поглощение фотонов накачки возбуждёнными электронами и дырками (а); зелёные пунктирные стрелки – процесс безызлучательной Оже-рекомбинации (б); красные стрелки – процесс пикосекундной релаксации дырок по высокоэнергетичным квазинепрерывным дырочным состояниям (а, б); чёрная стрелка - перескок дырки между уровнями  $1S_{h3/2}$  и  $1P_{h3/2}$  (в)

Рисунок 2.18 – схемы процессов перехода возбуждённых носителей заряда на высокоэнергетичные уровни в КТ

По спектрам дифференциального пропускания была определена зависимость модуляции пропускания экситонного перехода  $1S_{h3/2} \rightarrow 1S_e$  в зависимости от интенсивности возбуждающих импульсов (Рисунок 2.19а). Из аппроксимации экспериментальных данных были оценены интенсивности насыщения  $I_s$  для каждого образца коллоидных растворов КТ:

$$DT(I) = DT_{\text{max}} \left(1 - \frac{1}{1 + I/I_s}\right), \quad (2.7)$$

которые составили  $I_S = 0,3 \pm 0,1$  МВт/см<sup>2</sup> и  $I_S = 0,7 \pm 0,1$  МВт/см<sup>2</sup> для коллоидного раствора КТ CdSe542 и CdSe526, соответственно. Обнаруженное различие в интенсивностях насыщения примерно в 2 раза связано с различием концентрацией КТ в растворах, соответствующих максимальному поглощению (Рисунок 2.16а и Рисунок 2.17а). Несмотря на то, что поглощение на длине волны накачки (540нм) в обоих образцах подбиралось примерно равным, однако, как будет подробно объяснено ниже, при нерезонансном возбуждении КТ CdSe526 с увеличением интенсивности наибольший вклад в изменение поглощения начинает вносить подансамбль КТ наибольшей концентрации (на длине волны 526 нм). При этом, и модуляция дифференциального пропускания не резонансно возбуждаемого образца КТ CdSe526 в 3 раза превосходит модуляцию пропускания резонансного образца КТ CdSe542.

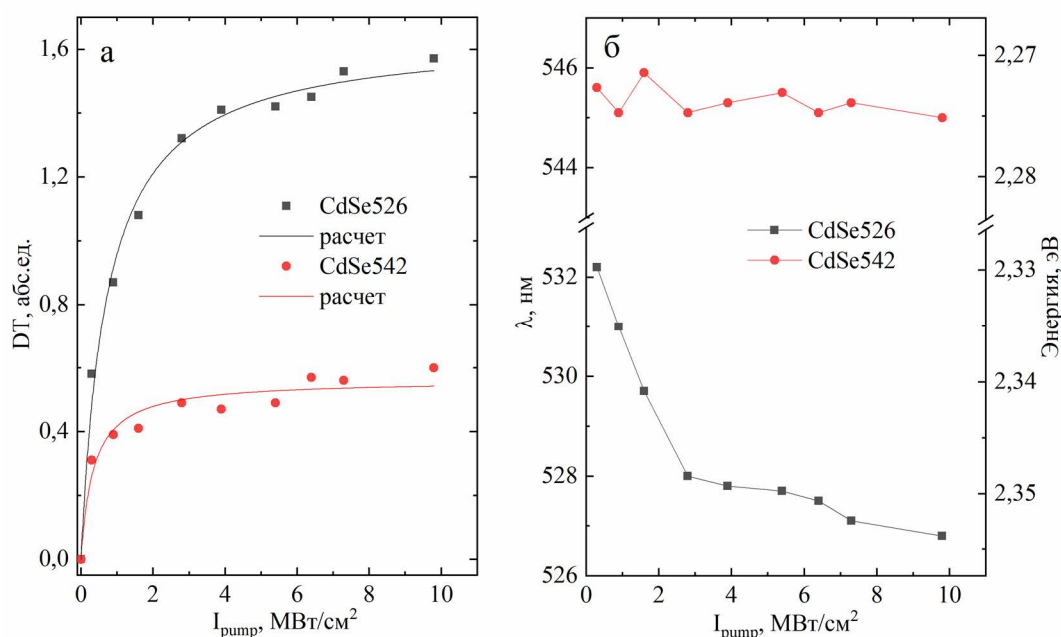


Рисунок 2.19 – а) зависимость амплитуды максимумов спектров дифференциального пропускания от интенсивности возбуждающих импульсов для коллоидных растворов КТ CdSe526 и CdSe542; б) зависимость длины волны (энергии фотонов) максимумов спектров дифференциального пропускания от интенсивности возбуждающих импульсов для коллоидных растворов КТ CdSe526 и CdSe542

При увеличении интенсивности импульсов накачки в коллоидном растворе КТ CdSe526 обнаружен коротковолновый сдвиг как минимумов пропускания (Рисунок 2.17а), так и максимумов дифференциального пропускания (Рисунок 2.17б). Коротковолновый сдвиг спектров дифференциального пропускания коллоидного раствора КТ CdSe526 при увеличении интенсивности накачки в исследуемом диапазоне значения составил  $\approx 27$  мэВ (Рисунок 2.19б), что примерно соответствует величине энергии оптического продольного

фонона (ЛО-фонона) в наноструктурах CdSe (25 мэВ) [17, 18, 427]. Данная особенность может быть связана с влиянием экситон-фононного взаимодействия в КТ, вероятность которого увеличивается с ростом интенсивности возбуждения, вовлекая в процесс поглощения увеличивающуюся долю КТ из подансамбля меньшего размера [448]. При этом в резонансно возбуждаемом образце КТ CdSe542 данная особенность не обнаружена, однако стоит указать, что экситон-фононное взаимодействие в данном образце может приводить к уширению полосы поглощения. Коротковолновый сдвиг максимума спектров дифференциального пропускания коллоидного раствора КТ CdSe526 постепенно приближает длину волны к минимуму спектра линейного пропускания, что подтверждает рост доли КТ из подансамбля наибольшей концентрации, участвующих в процессе поглощения.

## Основные результаты Главы 2

Исследованы особенности сосуществования и конкуренции эффекта заполнения состояний и эффекта Штарка, а также влияния экситон-фононного взаимодействия, определяющее их совместное действие на нелинейное поглощение и ФЛ КТ CdSe/ZnS (коллоидные растворы) при однофотонном стационарном возбуждении экситонов. Выявлено, что при резонансном возбуждении основного экситонного перехода ( $1S_{h3/2} - 1S_e$ ) в КТ CdSe/ZnS значение длинноволнового штарковского сдвига составило около 10 мэВ при нерезонансном – 7 мэВ. При резонансом возбуждении экситонов в КТ CdSe/ZnS установлено, что эффект Штарка приводит к незначительному изменению поглощения, а при отстройке от резонанса основного экситонного перехода приводит к значительному росту поглощения.

Определяющее изменение поглощения в случае стационарного возбуждения основного неоднородно уширенного экситонного перехода ( $1S_{h3/2} - 1S_e$ ) в пределах линии уширения вносит подансамбль КТ с наибольшей концентрацией и не зависит от отстройки энергии возбуждающих фотонов от энергии экситонного перехода. Коротковолновый сдвиг спектров дифференциального пропускания раствора нерезонансно возбуждаемых КТ CdSe с увеличением интенсивности накачки составил около 27 мэВ, что соотносится с энергией ЛО-фонона, что может указывать на значительное влияние экситон-фононного взаимодействия в КТ, вероятность которого увеличивается с ростом интенсивности возбуждения, вовлекая в процесс поглощения увеличивающуюся долю КТ из подансамбля меньшего размера. При этом в резонансно возбуждаемом образце КТ CdSe данная особенность не обнаружена, однако стоит указать, что экситон-фононное взаимодействие в данном образце может приводить к уширению полосы поглощения.

### Глава 3 НЕЛИНЕЙНЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ НАНОПЛАСТИНОК CdSe

Полупроводниковые нанокристаллы привлекают особое внимание благодаря своим уникальным физическим и химическим свойствам, которые могут быть перспективны при создании оптоэлектронных устройств [362]. Как уже ранее упоминалось, выращивание наночастиц методом коллоидного синтеза позволяет создавать нанокристаллы с высокой степенью контроля их формы [153, 388, 450, 451], размера [156, 319, 320], кристаллической структуры [452] и легирования [453-455]. Недавно были синтезированы коллоидные полупроводниковые квантовые ямы (нанопластинки) [9]. Коллоидные полупроводниковые нанопластинки (NPL) представляют собой атомарно плоские системы с кристаллической структурой цинковой обманки, с ростом по толщине, ширине и длине вдоль осей [001], [100] и [010], соответственно [177]. Нанопластинки характеризуются квантово-размерным ограничением, ввиду того, что являются сильно анизотропными системами с толщиной в несколько нанометров и с поперечными размерами в десятки нанометров [17, 73], благодаря чему нанопластинки обладают энергией связи экситонов около нескольких сотен мэВ [98, 110, 111]. Такая высокая энергия связи позволяет экситонам существовать при комнатной температуре [17, 136]. Кроме этого, нанопластинки обладают такими оптическими свойствами, как узкие линии излучения и при низких, и при комнатных температурах, перестраиваемая длина волны излучения, короткое время жизни экситонной ФЛ, большая сила осциллятора, высокий квантовый выход и отсутствие неоднородного уширения [73, 82, 176, 180, 456]. Все эти свойства нанопластинок делают их перспективными для применения в оптоэлектронных устройствах в качестве ярких и гибких излучателей света [87, 356, 365, 457, 458] поляризованных излучателей [459] и лазеров [111, 361, 374, 386]. Недавно была продемонстрирована разработка нанолазера с использованием коллоидных нанопластинок, совмещённых с фотонно-кристаллической структурой, которая обеспечивала высокую эффективность взаимодействия [382]. При рассмотрении потенциального применения нанопластинок в качестве активных лазерных сред даже небольшие флуктуации заселённости экситонных состояний, которые могут приводить к незначительным изменениям оптического отклика нанопластинок при добавлении обратной связи, могут существенно влиять на стабильность генерации лазера. Недавно было показано, что даже одного фотона на нанопластинку достаточно для достижения усиления в нанопластинках с градиентной оболочкой [376]. При развитии лазерной генерации уровень возбуждения быстро возрастает. Это может приводить к росту заселённости нижнего состояния в активных средах, увеличению экситон-экситонного поглощения и заполнению высоких уровней энергии. В



результате могут возникать режимы лазерной генерации с пассивной модуляцией добротности или с пассивной синхронизацией мод. Несмотря на множество потенциальных применений коллоидных нанопластинок, экспериментальное изучение фундаментальных свойств этих наносистем было в основном сосредоточено на определении динамики возбуждённых состояний в различных временных диапазонах, таких как каналы рекомбинации одно-экситонных состояний [98, 135], динамика рекомбинации экситонов на краю полосы поглощения [82], безызлучательная Оже-рекомбинация [111, 137, 460] или динамика затухания ФЛ [90, 134].

### **3.1 Особенности нелинейного поглощения и фотолюминесценции коллоидных растворов нанопластинок CdSe**

В данном параграфе представлены результаты, посвящённые определению процессов, приводящих к нелинейному изменению поглощения растворов нанопластинок CdSe толщиной 1,5 нм без оболочки. Впервые такие нанопластинки были синтезированы в группе французского ученого Дюберте [9] и представляли собой атомарно-плоские коллоидные наночастицы толщиной от 4 до 6 монослоёв с латеральными размерами 10\*10 нм. Отличие выбранных в данных исследованиях нанопластинок заключается в больших поперечных размерах (примерно 30\*100 нм) толщиной 3,5 монослоя, синтезированных на факультете наук о материалах МГУ (научная группа д.х.н. Р.Б. Васильева) модифицированным методом, описанном в работах [74, 177]. Концентрация нанопластинок в растворе гексана составляла около  $10^{15}$  см<sup>-3</sup>, линейный спектр поглощения которых представлен на Рисунке 3.1а. Два хорошо разрешённых минимума в спектре поглощения нанопластинок CdSe 435 нм и 463 нм связаны с экситонными переходами из подзоны тяжёлых и лёгких дырок в подзону проводимости ( $1hh - 1e$  и  $1lh - 1e$ , соответственно) [9, 135]. Энергия связи экситонов в нанопластинках составляет порядка нескольких сотен мэВ [110]. Изображение нанопластинок CdSe, полученное с помощью просвечивающей электронной микроскопии, представлены на Рисунке 3.1б. Поперечные размеры нанопластинок составляли примерно  $120 \pm 20$  нм на  $30 \pm 10$  нм. Для нанопластинок без оболочки таких размеров характерно небольшое скручивание. Стоит отметить, что наибольшее скручивание в наноситки характерно для популяции нанопластинок с 2,5 монослоями [83, 461, 462] без оболочки.

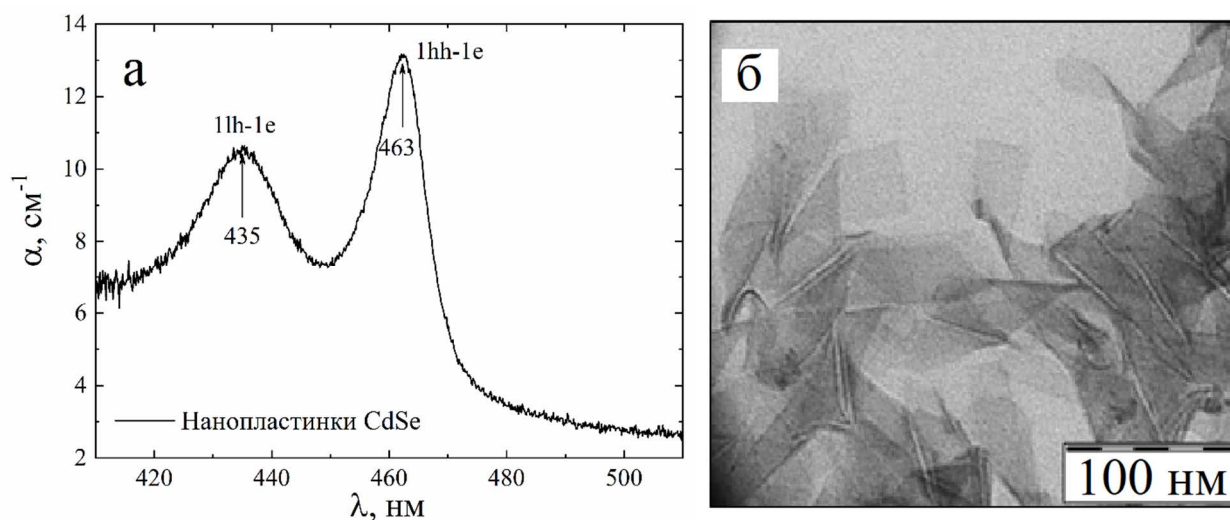


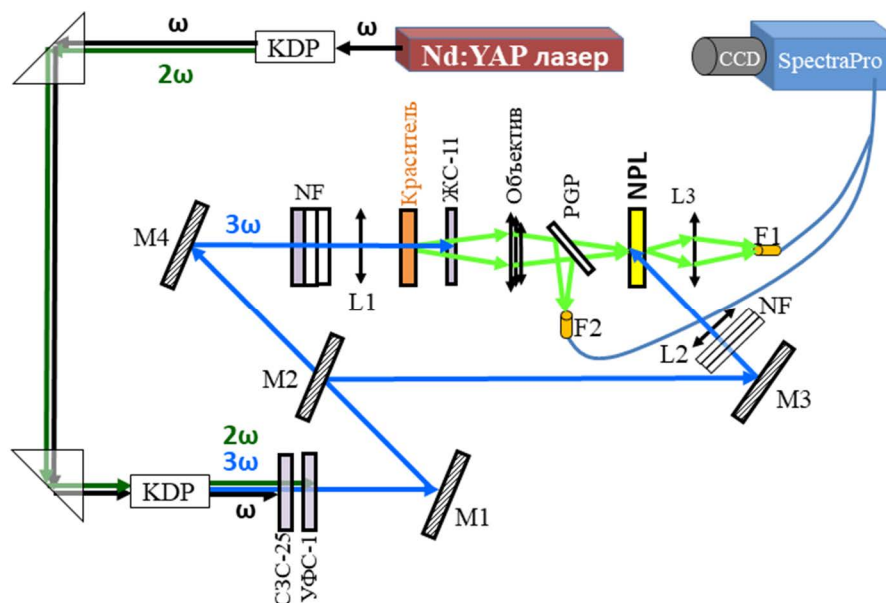
Рисунок 3.1 – а) спектр поглощения коллоидного раствора нанопластинок CdSe463 в 1-мм кювете; б) ПЭМ-изображение нанопластинок CdSe (предоставлено группой д.х.н. Р.Б. Васильева, факультет наук о материалах МГУ им. М.В.Ломоносова) [463]

### 3.1.1 Экспериментальная схема измерения спектров дифференциального пропускания коллоидного раствора нанопластинок CdSe

Возбуждение экситонов в исследуемых нанопластинках CdSe осуществлялось нерезонансным образом существенно выше энергии экситонных переходов на длине волны третьей гармоники  $Nd^{3+}:YAP$ -лазера (360 нм). Для этого была модифицирована экспериментальная установка, описанная в Разделе 2.2 [438]. Метод накачки и зондирования был реализован при использовании в качестве накачки третьей гармоники  $Nd^{3+}:YAP$ -лазера (360 нм), а зондирование – широкополосным излучением органических красителей (Рисунок 3.2).

Для осуществления возбуждения образца на длине волны третьей гармоники  $Nd^{3+}:YAP$ -лазера (360 нм) оптическая схема установки, описанная в разделе 2.2, была изменена следующим образом. Излучение лазера ( $\lambda = 1080$  нм,  $\tau = 14$  нс) генерирует излучение на удвоенной частоте в кристалле KDP (дигидрофосфата калия –  $KH_2PO_4$ ). После чего происходит параметрическое сложение частот излучения первой и второй гармоники лазера во втором кристалле KDP. После второго кристалла KDP излучение на основной и удвоенной частоте лазера отрезалось фильтрами СЗС-25 и УФС-1 с пропусканием, позволяющим практически полностью поглотить излучение на длинах волн 1080 нм и 540 нм, соответственно. Прошедшее излучение третьей гармоники лазера (синие линии на Рисунке 3.2) отражалось от диэлектрического зеркала 1 (служившее ранее для разделения третьей и

второй гармоник лазера) на диэлектрическое зеркало 2, разделяющее излучение третьей гармоники на две части. 70 % мощности излучения, отражённое от зеркал M2 и M3, с помощью собирающей линзы L2 формирует пятно возбуждения в кювете с коллоидным раствором нанопластинок. Данный луч являлся лучом накачки.



M1, M3, M4 – диэлектрические зеркала  $R_{360\text{нм}}=99\%$ ; M2 – диэлектрические зеркала  $R_{360\text{нм}}=70\%$ , L1 – фокусирующая линза  $F=5$  см; L2 – фокусирующая линза  $F=10$  см; NF – нейтральные светофильтры; NPL – кювета с коллоидным раствором нанопластинок; F1 и F2 – входы в Y-образный световод; C3C-25, УФС-1, ЖС-11 – цветные светофильтры поглощающие излучение на основной частоте лазерного излучения, удвоенной и утроенной, соответственно; KDP – кристаллы дигидрофосфата калия ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) удвоения и сложения частот; PGP – плоскопараллельная пластинка

Рисунок 3.2 – схема экспериментальной установки накачки и зондирования для измерения спектров дифференциального пропускания при возбуждении экситонов в коллоидных нанопластинках CdSe463

Длительность импульсов третьей гармоники была измерена и составляла примерно 9 нс, при этом характерное время излучательной рекомбинации экситонов в нанопластинках составляет единицы наносекунд [73, 82, 90, 464]. Таким образом реализовывалось стационарное возбуждение носителей заряда в нанопластинках существенно выше по энергии края экситонного поглощения. Интенсивность накачки настраивалась нейтральными оптическими фильтрами в диапазоне интенсивностей от  $0,05 \text{ МВт/см}^2$  до  $2,5 \text{ МВт/см}^2$ . Излучение третьей гармоники в плече зондирования, проходило через диэлектрическое

зеркало M2 ( $\approx 30\%$ ) и отражалось зеркалом M4. Далее фокусировалось в кювете с красителем линзой L1. Широкополосная ФЛ красителя Кумарин 120 (обозначена салатовым цветом на Рисунке 3.2) фокусировалась объективом на кювете с коллоидным раствором нанопластинок и использовалась для зондирования изменения поглощения образца, наведённого излучением накачки. Диапазон ФЛ красителя Кумарин 120 (Рисунок 2.10, синяя кривая) совпадает с полосой поглощения двух экситонных переходов  $1lh - 1e$  и  $1hh - 1e$  исследуемых нанопластинок (Рисунок 3.1а). Цветной фильтр ЖС-11 служил для поглощения прошедшего сквозь краситель узкополосного излучения третьей гармоники (360 нм), при этом пропускал широкополосное излучение ФЛ красителя Кумарин 120 (410-530 нм). ФЛ красителя фокусировалась объективом Юпитер-3 в области коллоидного раствора, возбуждаемого накачкой в пятно с диаметром около 0,2 мм (пятно накачки составляло 0,5 мм). Таким образом импульсы накачки и зондирования были совмещены в пространстве и синхронизировались во времени. Измерение спектров пропускания коллоидного раствора нанопластинок при возбуждении и без возбуждения проводилось при помощи спектрометра SpectraPro, совмещённого с CCD-камерой.

### *3.1.2 Особенности спектров дифференциального пропускания коллоидного раствора нанопластинок CdSe*

При варьировании интенсивности стационарного возбуждения экситонов методом накачки и зондирования, были выявлены процессы, ответственные за нелинейную модуляцию поглощения и ФЛ коллоидного раствора нанопластинок CdSe. По формуле (2.1), используя измеренные спектры пропускания и ФЛ коллоидного раствора нанопластинок (Рисунок 3.3) были рассчитаны спектры дифференциального пропускания в зависимости от интенсивности возбуждения (Рисунок 3.4). Максимумы спектров дифференциального пропускания (462 нм и 434 нм, область, закрашенная светло красным цветом на Рисунке 3.4а) относятся к длинам волн экситонных переходов  $1lh - 1e$  и  $1hh - 1e$ . Измеренное увеличение пропускания на длинах волн экситонных переходов объяснено эффектом заполнения фазового пространства экситонов при лазерном возбуждении коллоидных нанопластинок [239], а также перекачкой энергии между экситонными состояниями [463, 465, 466].

С ростом интенсивности возбуждения обнаружено увеличение интенсивности максимумов спектров дифференциального пропускания с дальнейшим насыщением экситонных переходов  $1hh - 1e$  и  $1lh - 1e$ . При аппроксимации по формуле (2.7) рассчитаны значения интенсивностей насыщения экситонных переходов  $1hh - 1e$  и  $1lh - 1e$ :  $I_S^{hh} \approx 0,3 \text{ МВт/см}^2$  и  $I_S^{lh} \approx 0,1 \text{ МВт/см}^2$  [463], соответственно (Рисунок 3.3б).

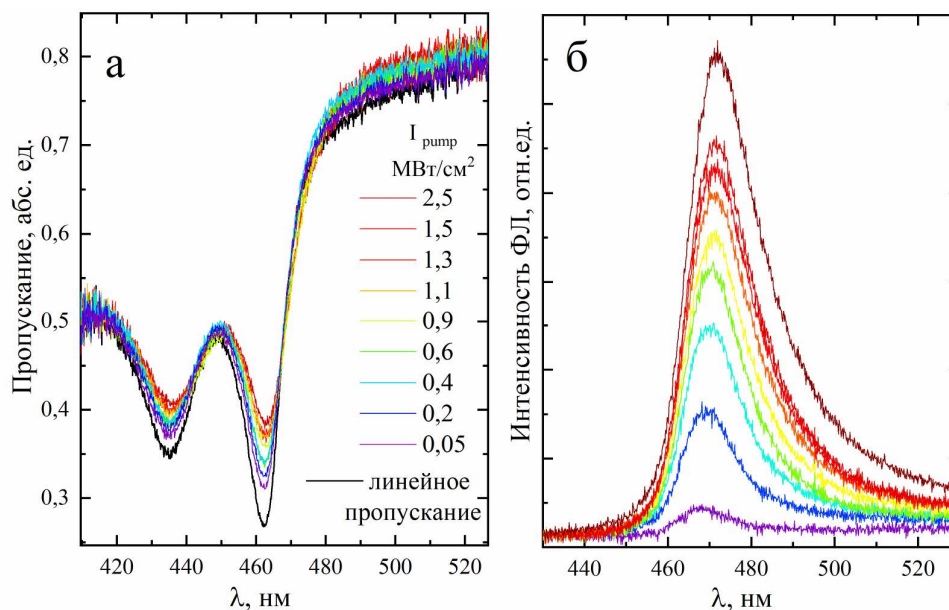


Рисунок 3.3 – а) линейный спектр пропускания коллоидного раствора нанопластинок CdSe (чёрная линия) и спектры пропускания раствора при интенсивности возбуждающих импульсов от 0,05 МВт/см<sup>2</sup> до 2,5 МВт/см<sup>2</sup>; б) спектры ФЛ коллоидного раствора нанопластинок CdSe при интенсивности возбуждения от 0,05 МВт/см<sup>2</sup> до 2,5 МВт/см<sup>2</sup>

Большее значение интенсивности насыщения поглощения (трёхкратное отличие) экситонного перехода  $1hh - 1e$  по сравнению с  $1lh - 1e$  может быть объяснено быстрой релаксацией дырок из подзоны лёгких дырок в подзону тяжёлых дырок, о чем также свидетельствует почти трёхкратное отличие значения амплитуды спектров дифференциального пропускания, соответствующей экситонным переходам связанных с лёгкими и тяжёлыми дырками. Важно отметить, что сила осциллятора (поглощение), связанная с экситонным переходом  $1hh - 1e$  существенно превосходит силу осциллятора, связанную с переходом  $1lh - 1e$ . Такая особенность характерна для однокомпонентных нанопластинок, и забегая вперёд, можно указать на то, что сила осциллятора указанных экситонных переходов в нанопластинках CdSe с оболочкой CdS будет характеризоваться большим значением для экситонного перехода, связанного с лёгкими дырками.

Обнаруженные отрицательные значения дифференциального пропускания (значение пропускания при воздействии излучения накачки меньше линейного пропускания) в коротковолновой и длинноволновой области относительно экситонного перехода  $1hh - 1e$  (область, закрашенная светло синим цветом на Рисунке 3.4а) может свидетельствовать об уширении спектров экситонного поглощения при увеличении количества возбуждённых экситонов на единичную нанопластинку. Данное явление связано с уширением экситонной

линии поглощения в области перехода  $1hh - 1e$ , преимущественно за счёт экситон-экситонного взаимодействия, которое начинает играть существенную роль при заполнении фазового пространства экситонов [79, 136, 467, 468].

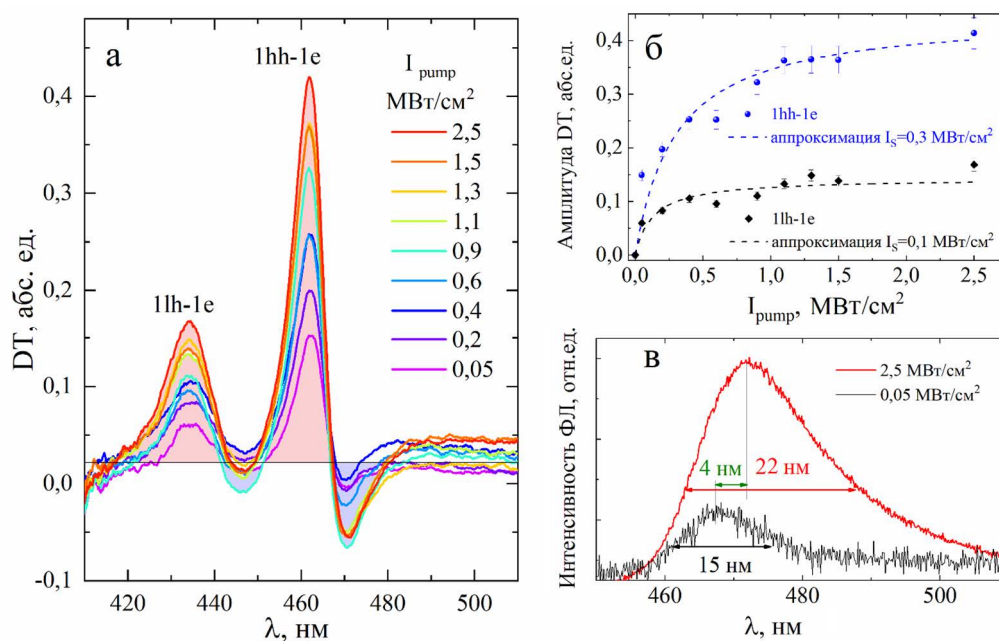


Рисунок 3.4 – а) спектры дифференциального пропускания раствора нанопластинок CdSe при интенсивности возбуждения, изменяющейся от 0,05 до 2,5 МВт/см<sup>2</sup>; б) амплитуда спектров дифференциального пропускания в зависимости от интенсивности импульсов накачки; в) измеренные спектры ФЛ раствора нанопластинок CdSe при интенсивности накачки, изменяющейся от 0,05 МВт/см<sup>2</sup> до 2,5 МВт/см<sup>2</sup> [463]

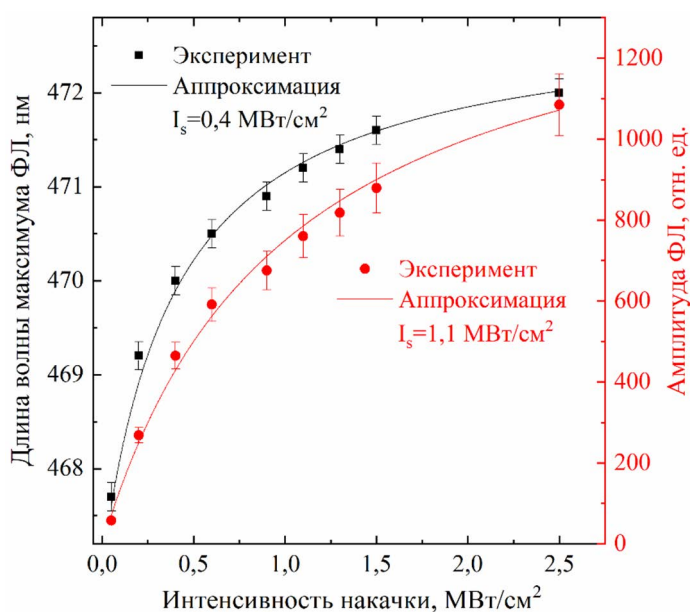


Рисунок 3.5 – зависимость амплитуды и длины волны максимума ФЛ коллоидного раствора нанопластинок CdSe в зависимости от интенсивности возбуждения

Уширение экситонной линии поглощения характерно и для коллоидных растворов КТ CdSe/ZnS (Раздел 2.3) при высоких плотностях возбуждения [438]. Кроме этого, к уширению экситонной линии поглощения может приводить взаимодействие экситонов с фононами, которое становится заметным при высоких интенсивностях возбуждения, что подтверждается измеренным уширением спектра ФЛ коллоидного раствора нанопластинок (Рисунок 3.4в), одной из причин которого является экситон-фононная рекомбинация [122]. Значение полуширины линии ФЛ увеличивается примерно в полтора раза (на 40 мэВ) с 14 нм (0,08 эВ) при минимальных интенсивностях возбуждения до 22 нм (0,12 эВ) при максимальном значении интенсивности возбуждения, используемом в эксперименте. В дополнение обнаружен красный сдвиг спектра ФЛ нанопластинок CdSe при увеличении интенсивности накачки. Уширение и сдвиг спектра ФЛ может указывать на влияние излучательной рекомбинации трионов (заряженных экситонов) [115, 461]. Энергии связи триона на 20 мэВ меньше энергии связи экситона в нанопластинках CdSe толщиной 3,5 монослоя [115]. Измеренный красный сдвиг ФЛ  $\Delta\lambda = 4$  нм (24 мэВ) в исследуемых нанопластинках CdSe при увеличении интенсивности возбуждения носителей может указывать именно на образование трионов в нанопластинках [463]. Установлена тенденция к ограничению величины красного сдвига (Рисунок 3.5) с характерной интенсивностью насыщения  $0,4 \text{ МВт/см}^2$ . Данное значение немного превосходит интенсивность насыщения экситонного перехода  $1hh - 1e$  ( $0,3 \text{ МВт/см}^2$ ), что может указывать на преимущественное переформирование экситонов в трионы при увеличении интенсивности возбуждения. Для формирования трионов необходимо наличие свободных электрона или дырки, которые в свою очередь образуются в результате захвата носителей на поверхность, а также при заполнении фазового пространства экситонов ввиду экситон-экситонного взаимодействия. Интенсивность насыщения ФЛ  $1,1 \text{ МВт/см}^2$  (Рисунок 3.5, красная линия) превышает интенсивность насыщения поглощения в несколько раз. Данная особенность может указывать на процесс заполнения более высокоэнергетичных состояний в результате экситон-экситонного взаимодействия, что позволяет накапливать энергию в нанопластинках для дальнейшей излучательной рекомбинации на экситонном переходе  $1hh - 1e$ . К красному сдвигу может приводить излучательная рекомбинация возбуждённых экситонов [125], образующихся в результате экситон-экситонного взаимодействия при интенсивностях выше интенсивности насыщения поглощения в нанопластинках [136, 467, 468]. Уширение линии ФЛ за счёт локального нагрева нанопластинок крайне мало и составляет величину  $\approx 0,06 \text{ мэВ/К}$  [18]. Небольшой вклад в красный сдвиг  $0,1 \text{ мэВ/К}$  [18] (около  $0,3 \text{ мэВ/К}$  в КТ CdSe [469]) может вносить локальный нагрев нанопластинок в растворе.

### 3.2 Нелинейное поглощение экситонов с лёгкими и тяжёлыми дырками в коллоидных нанопластинках CdSe/CdS

Данная глава посвящена изучению нелинейно-оптических процессов, возникающих в случае однофотонного резонансного возбуждения экситонных переходов  $1hh - 1e$  и  $1lh - 1e$  в нанопластинках CdSe с оболочкой CdS толщиной 1 и 2 монослоя. Заполнение экситонных состояний подзон лёгких и тяжёлых дырок приводит к уменьшению поглощения на обоих резонансах при резонансном возбуждении одного из них [465, 470]. По измеренным зависимостям насыщения поглощения при увеличении мощности накачки было оценено общее время жизни экситона.

#### 3.2.1 Экспериментальные образцы и описание эксперимента

В данных исследованиях использовались нанопластинки с толщиной ядра CdSe 3,5 монослоя с одним и двумя монослоями оболочки CdS, синтезированных на химическом факультете МГУ (группа Р.Б. Васильева, факультет наук о материалах МГУ им. М.В.Ломоносова) [74, 177]. Изображение гетероструктурных нанопластинок CdSe/1CdS и CdSe/2CdS, полученное с помощью ПЭМ представлено на Рисунке 3.6. Как и в случае однокомпонентных нанопластинок, представленных в разделе 4.1, гетероструктурные нанопластинки имеют поперечные размеры примерно  $120 \pm 20$  нм на  $30 \pm 10$  нм. Для нанопластинок с одним монослоем оболочки характерно небольшое скручивание (Рисунок 3.6 а), как и для нанопластинок CdSe без оболочки. При коллоидном наращивании второго слоя оболочки CdS нанопластинки полностью распрямляются (Рисунок 3.6 б). Концентрация нанопластинок в растворе гексана составляла около  $10^{15}$  см<sup>-3</sup>.

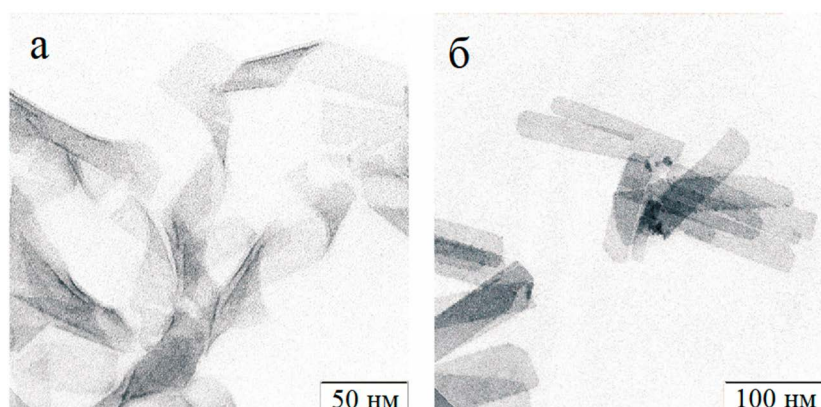


Рисунок 3.6 – ПЭМ-изображения гетероструктурных нанопластинок CdSe/1CdS (а) и CdSe/2CdS (б) (предоставлено группой д.х.н. Р.Б. Васильева, факультет наук о материалах МГУ им. М.В.Ломоносова) [465]



Образцы были выбраны таким образом, чтобы длина волны возбуждения второй гармоники лазера (540 нм) совпадала с длиной волны экситонного перехода из подзоны тяжёлых дырок в подзону проводимости для нанопластинок CdSe/1CdS и из подзоны лёгких дырок в подзону проводимости для нанопластинок CdSe/2CdS [135]. Энергии этих переходов определяются размерным квантованием в направлении, перпендикулярном плоскости нанопластинок. Таким образом, реализовывалось резонансное возбуждение экситонных переходов  $1hh - 1e$  и  $1lh - 1e$  для выбранных образцов. Спектры поглощения коллоидных растворов нанопластинок в 1-мм кювете представлены на Рисунке 3.7. Два экситонных пика в нанопластинках CdSe/2CdS смещаются по отношению к аналогичным пикам в нанопластинках CdSe/1CdS из-за большего проникновения электронной ВФ в оболочку CdS.

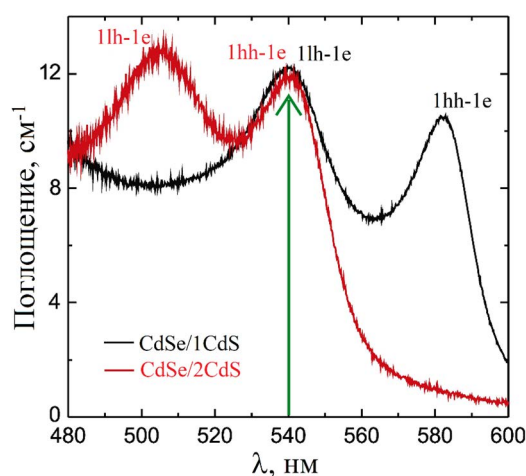


Рисунок 3.7 – спектры поглощения коллоидных растворов нанопластинок CdSe/1CdS (чёрная линия) и CdSe/2CdS (красная линия) в 1-мм кювете [465]

Для определения особенностей поглощения в зависимости от интенсивности возбуждения экситонов в нанопластинках был применен метод оптической накачки и зондирования. Изучение особенностей нелинейно-оптического отклика нанопластинок CdSe/CdS осуществлялось в условиях резонансного стационарного однофотонного возбуждения экситонных переходов. Источником импульсов возбуждения служил наносекундный  $Nd^{3+}:YAP$ -лазер, работающий в режиме модуляции добротности ( $\lambda = 1080$  нм) с генерацией излучения на частоте второй гармоники ( $\lambda = 540$  нм,  $\tau = 10$  нс). При времени излучательной рекомбинации экситонов в нанопластинках  $\sim 1$  нс осуществлялось стационарное возбуждение носителей заряда. В качестве зондирующих импульсов использовалась широкополосное ФЛ органических красителей Кумарин-7 и Кетон Рэд, возбуждаемая третьей гармоникой лазера ( $\lambda=360$  нм).

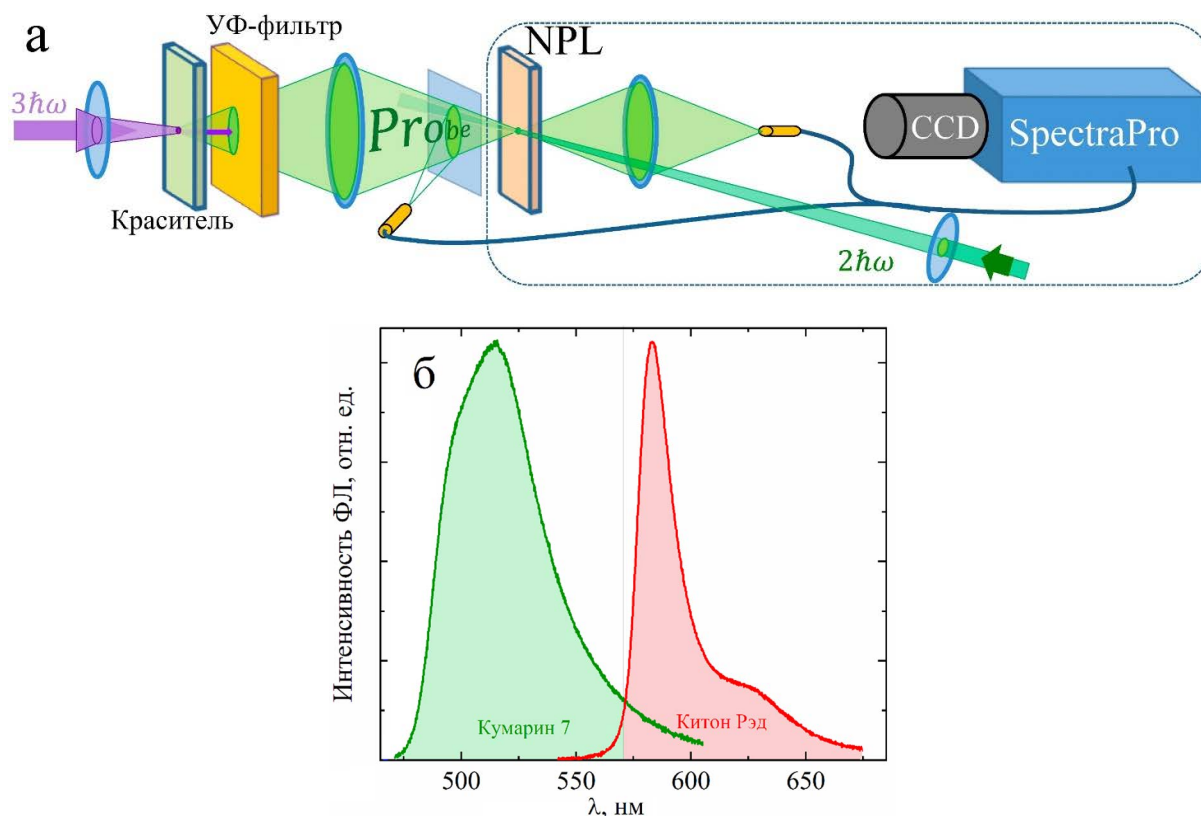


Рисунок 3.8 – а) схема накачки коллоидного раствора нанопластинок CdSe с оболочкой CdS импульсами второй гармоники YAP лазера и зондирования излучением красителей [468]; б) спектры ФЛ используемых красителей

Длительность зондирующих импульсов составляла 10 нс. Импульсы накачки были совмещены в пространстве и времени (упрощённая схема накачки и зондирования представлена на Рисунке 3.8а). Спектр зондирующего излучения ФЛ красителя Кумарин-7 охватывает длины волн от 480 до 600 нм и ФЛ красителя Китон Рэд от 590 до 660 нм (Рисунок 3.8б). Длительность ФЛ красителей на порядок ниже длительности импульса второй гармоники лазера. Использование двух красителей позволило провести измерения модуляции пропускания в спектральном диапазоне, охватывающем область поглощения экситонных переходов из подзоны тяжёлых дырок и лёгких дырок в зону проводимости ( $1hh - 1e$  и  $1lh - 1e$ , соответственно) исследуемых нанопластинок CdSe/1CdS и CdSe/2CdS. Интенсивность накачки в экспериментальных исследованиях варьировалась в диапазоне от  $0,2 \text{ МВт/см}^2$  до  $7,9 \text{ МВт/см}^2$ . Изменение интенсивности накачки осуществлялось с помощью нейтральных оптических фильтров. Спектры зондирующего излучения на входе и на выходе из образца измерялись с помощью спектрометра SpectraPro 2300i с ПЗС-камерой PIXIS 256.

### 3.2.2 Экспериментальные результаты и их обсуждение

Спектры пропускания коллоидных растворов нанопластинок CdSe с одним и двумя монослоями, измеренные при интенсивности излучения накачки, изменяющейся в пределах от 0,7 до 7,9 МВт/см<sup>2</sup> представлены на Рисунке 3.9 а, в. Чётко разрешённая пара минимумов для каждого из образцов отвечает экситонным переходам  $1hh - 1e$  и  $1lh - 1e$ . Амплитуда минимумов уменьшается при увеличении интенсивности возбуждения. При максимальной интенсивности возбуждения, используемой в эксперименте, минимумы становятся практически неразрешимыми. По Формуле 2.1 были рассчитаны спектры дифференциального пропускания для выявления особенностей модуляции поглощения в зависимости от интенсивности накачки. Максимумы спектров дифференциального пропускания в коротковолновой и длинноволновой области соответствуют увеличению пропускания экситонных переходов  $1lh - 1e$  и  $1hh - 1e$ , соответственно, при увеличении интенсивности возбуждения [470] (Рисунок 3.9 б, г). Кроме этого, в спектрах дифференциального пропускания прослеживается постепенное насыщение амплитуды максимумов [465].

Насыщение поглощения наиболее отчетливо видно при расчёте площади под максимумами спектров дифференциального пропускания, соответствующих резонансным переходам  $1hh - 1e$  и  $1lh - 1e$ , в зависимости от мощности накачки (Рисунок 3.10). При резонансном возбуждении экситонного перехода  $1hh - 1e$  в нанопластинках CdSe/1CdS интенсивность насыщения поглощения переходов  $1hh - 1e$  составила  $I_S^{hh} = 0,9 \pm 0,2$  МВт/см<sup>2</sup> (аппроксимация – красная линия на Рисунке 3.10 а). Значение  $I_S^{hh}$  втрое превосходит величину интенсивности насыщения поглощения в однокомпонентных нанопластинках CdSe (Раздел 3.1.2 –  $I_S^{hh} = 0,3$  МВт/см<sup>2</sup>). Величина линейного поглощения в нанопластинках CdSe/1CdS  $\alpha=12$  см<sup>-1</sup> (540 нм) была выбрана близкой к поглощению в коллоидном растворе однокомпонентных нанопластинок CdSe  $\alpha=11$  см<sup>-1</sup> на длине волны 360 нм.

Таким образом, измеренное различие интенсивностей насыщения вероятнее всего определяется образованием существенного количества дефектов на границе CdSe и CdS в гетероструктурных нанопластинках, что может приводить к быстрому захвату носителей на уровни дефектов («ловушки»). При включении быстрого процесса рекомбинации, опустошающего нижний экситонный переход, требуется существенно большая интенсивность накачки для заполнения фазового пространства экситонов. Важно отметить, что и более высоколежащий экситонный переход  $1lh - 1e$  имеет тенденцию к насыщению с интенсивностью насыщения  $I_S^{lh} = 1,9 \pm 0,3$  МВт/см<sup>2</sup> (чёрная сплошная линия на Рисунке 3.10 а). Однако, экспериментальные точки, соответствующие интенсивности накачки более

4 МВт/см<sup>2</sup>, начинают отклоняться от расчётной зависимости насыщения (чёрная пунктирная линия на Рисунке 3.10 а). Данная особенность совпадает с выходом на постоянное значение расчётной зависимости насыщения для экситонного перехода  $1hh - 1e$ , что может подтверждать возможность преобразования экситонов, связанных с тяжёлыми дырками в высоколежащие экситоны, связанные с лёгкими дырками.

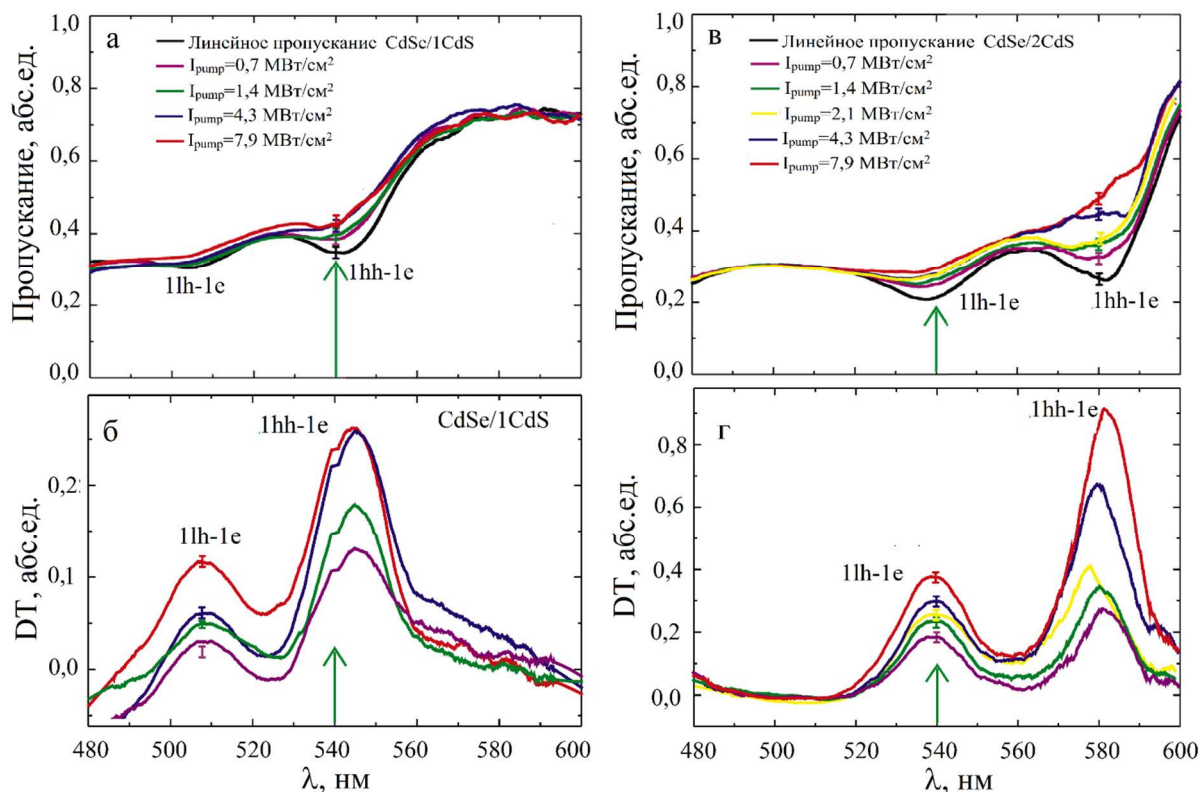


Рисунок 3.9 – спектры линейного и нелинейного пропускания (а, в), а также спектры дифференциального пропускания (б, г) растворов нанопластинок CdSe/1CdS (а, б) и CdSe/2CdS (в, г) в зависимости от интенсивности импульсов накачки [465]

В условиях резонансного возбуждения экситонного перехода  $1lh - 1e$  в нанопластинках CdSe/2CdS интенсивность насыщения поглощения экситонных переходов  $1hh - 1e$  и  $1lh - 1e$  составила  $I_s^{hh} = 2 \pm 0,3$  МВт/см<sup>2</sup> и  $I_s^{lh} = 1 \pm 0,2$  МВт/см<sup>2</sup>, соответственно. Здесь интенсивность насыщения поглощения экситонного перехода  $1lh - 1e$  вдвое ниже интенсивности насыщения поглощения экситонного перехода  $1hh - 1e$ , что также как для однокомпонентных нанопластинок (Раздел 3.1.2) объяснено быстрой релаксацией дырок из подзоны лёгких дырок в подзону тяжёлых дырок.

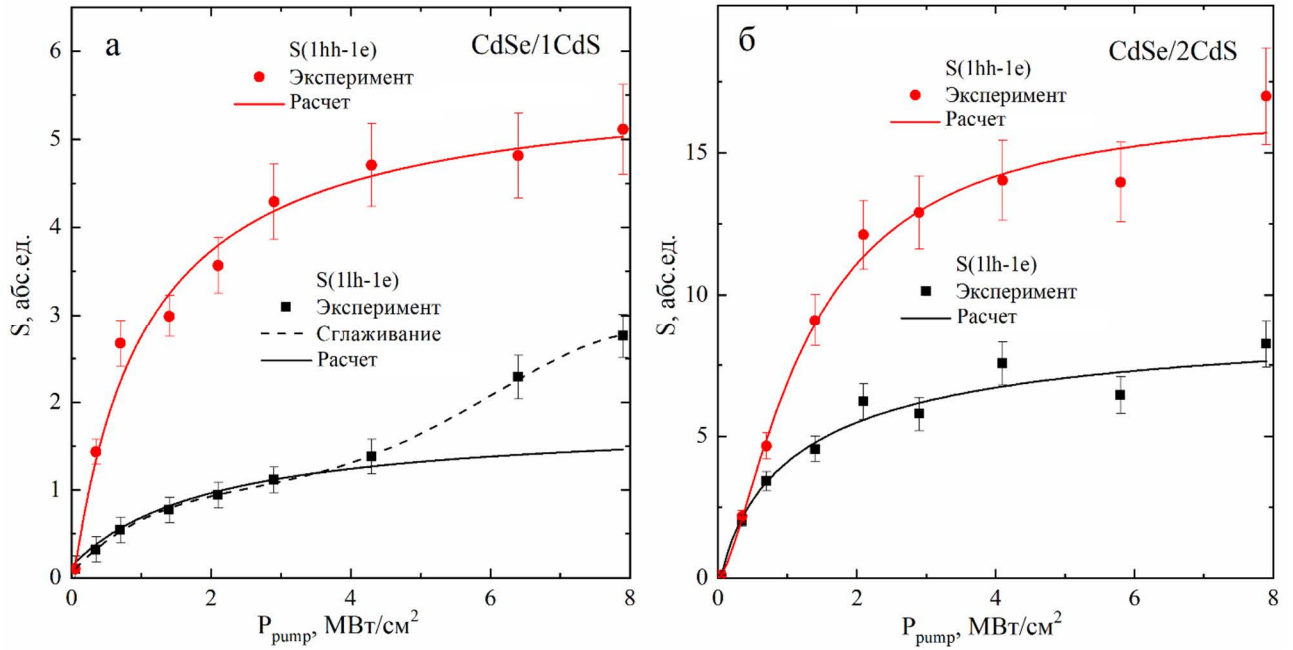


Рисунок 3.10 – зависимость площади максимумов спектров дифференциального пропускания растворов нанопластинок CdSe/1CdS (а) и CdSe/2CdS (б) от интенсивности возбуждающих импульсов

Из экспериментальных данных видно, что для обоих резонансов характерно ненулевое дифференциальное пропускание, независимо от режима возбуждения. Закономерно предположить, что происходит рассеяние не только экситонов, связанных с лёгкими дырками, до экситонов, связанных с тяжёлыми дырками, но и обратный процесс имеет место быть (Рисунок 3.11). С учётом данного предположения можно записать уравнение баланса концентрации  $N_{hh}$  и  $N_{lh}$  экситонов ( $1hh - 1e$  и  $1lh - 1e$ , соответственно) в нанопластинках:

$$\frac{N_{hh}}{\tau_{up}} \left(1 - \frac{N_{lh}}{N_s}\right) = \frac{N_{lh}}{\tau_{down}} \left(1 - \frac{N_{hh}}{N_s}\right), \quad (3.1)$$

где предполагается, что самая быстрая временная характеристика соответствует времени рассеяния экситонов, связанных с лёгкими дырками, до экситонов, связанных с тяжёлыми дырками, ( $\tau_{down}$ ) и обратного процесса, характеризующегося временем  $\tau_{up}$  (Рисунок 3.11). Кроме этого, в расчёте был учтён эффект насыщения поглощения и введен параметр концентрации насыщения  $N_s$ , одинаковый для обоих экситонных состояний.

Осуществленное в эксперименте резонансного возбуждения экситонных состояний  $1hh - 1e$  и  $1lh - 1e$ , характеризуется соответствующим темпом генерации  $G_{hh}$  и  $G_{lh}$ . В общем случае генерация экситонов при стационарном режиме возбуждения компенсируется

экситонной рекомбинацией, характеризующейся средним временем жизни  $\tau$ . Таким образом, для стационарного случая можно записать кинетическое уравнение с учётом насыщения:

$$G_{hh} \left(1 - \frac{N_{lh}}{N_s}\right) + G_{lh} \left(1 - \frac{N_{hh}}{N_s}\right) = \frac{N_{hh} + N_{lh}}{\tau}. \quad (3.2)$$

Среднее время жизни экситонов может определяться временем захвата носителей заряда на дефектные уровни [135, 471]. Однако, данный процесс подавлен в исследуемых нанопластинках ввиду наличия оболочки CdS, которая существенно пассивирует оборванные связи на поверхности нанопластинок CdSe, создающие уровни дефектов, а также из-за высокой (комнатной) температуры, при которой проводились эксперименты. Оба этих фактора анализировались в работах [134, 472]. Опираясь на вышеуказанные особенности релаксации экситонов в нанокристаллах, можно считать, что среднее время жизни экситонов определяется их излучательной рекомбинацией.

Решение связанных уравнений (3.1) и (3.2) позволяет определить концентрации экситонов, связанных с лёгкими и тяжёлыми дырками, как функции темпа генерации. Результат довольно громоздкий, но позволяет описать экспериментальные зависимости, представленные на Рисунке 3.10 и при аппроксимации которых были определены временные параметры:

$$\tau_{up}/\tau_{down} = 19(5), \quad (3.3)$$

для коллоидных растворов нанопластинок CdSe1/CdS (CdSe2/CdS).

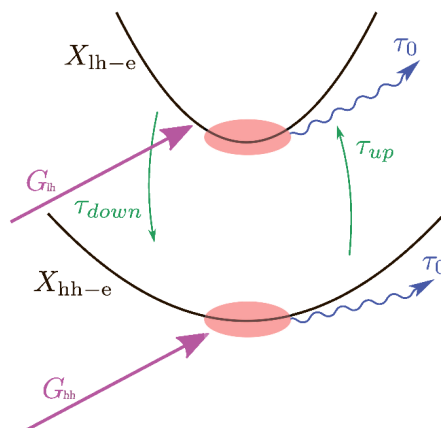


Рисунок 3.11 – схема возбуждения и релаксации экситонных состояний  $1hh - 1e$  ( $X_{hh-e}$ ) и  $1lh - 1e$  ( $X_{lh-e}$ ) в нанопластинках (фиолетовые стрелки обозначают темп генерации экситонов, синие – рекомбинацию экситонов, зелёные – рассеяние между экситонными, красными овалами обозначена область экситонного спектра, которая соответствует рекомбинации экситонов)

Важно отметить, что  $\tau_{up}/\tau_{down}$  существенно меньше, чем соответствующее значение экспоненты Больцмановского распределения, относящееся к расщеплению по энергии состояний  $1hh - 1e$  и  $1lh - 1e$  (160 мэВ). Данная особенность может указывать то, что высокая концентрация экситонов может стимулировать обмен энергией между состояниями  $1hh - 1e$  и  $1lh - 1e$  в обоих направлениях. Это предположение качественно согласуется с наблюдаемым насыщением спектров дифференциального пропускания, которое также связано с экситон-экситонным взаимодействием.

Для определения времени жизни экситонов были рассчитаны зависимости общей площади под спектрами дифференциального пропускания, соответствующие резонансам  $1hh - 1e$  и  $1lh - 1e$  (Рисунок 3.11) в зависимости от мощности накачки. Поскольку площади максимумов, соответствующие экситонным переходам  $1hh - 1e$  и  $1lh - 1e$  зависят от мощности накачки схожим образом, и каждый тип экситонов даёт сравнимый вклад в изменение дифференциального пропускания обоих резонансов, была рассчитана общая площадь под спектрами дифференциального пропускания, для которых также характерно насыщение.

Обнаруженная особенность спектров дифференциального пропускания может быть объяснена тремя основными микроскопическими механизмами [115]: заполнение фазового пространства, экранирование кулоновского взаимодействия и уширение экситонной линии. В основе всех механизмов лежит экситонно-экситонное взаимодействие. Следовательно, общее изменение дифференциального пропускания пропорционально общему числу экситонов. Теоретическое описание экспериментальных результатов можно получить, исходя из этого предположения. Тонкой структурой экситона [115] можно пренебречь при комнатной температуре [135].

Предполагая, что экситоны возбуждаются со скоростью  $G$  и имеют среднее время жизни  $\tau$ , балансное уравнение при стационарном возбуждении имеет следующий вид:

$$G \left(1 - \frac{N}{N_s}\right) = \frac{N}{\tau}, \quad (3.4)$$

где  $N_s$  – концентрация насыщения экситонов. Из решения этого уравнения определяется выражение для дифференциального пропускания:

$$DT \sim N = G\tau \left(1 - \frac{1}{1 + G\tau/N_s}\right). \quad (3.5)$$

Данное выражение было использовано при аппроксимации экспериментально рассчитанных значений общей площади под спектрами дифференциального пропускания в зависимости от интенсивности возбуждения, как показано на Рисунке 3.12.

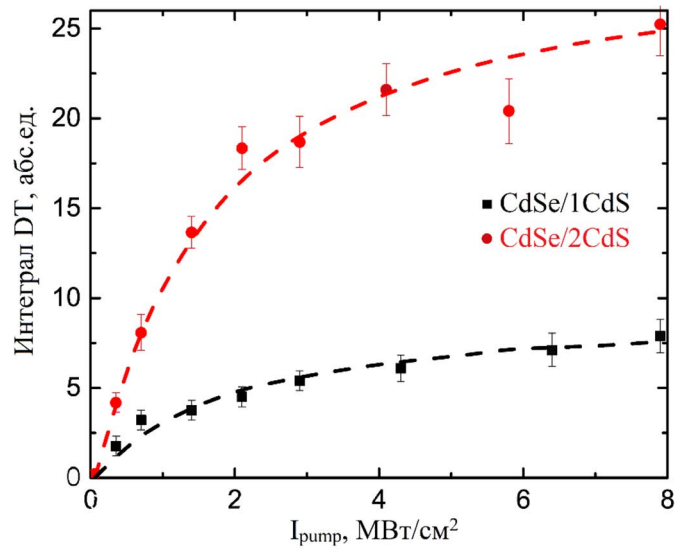


Рисунок 3.12 – зависимость суммарной площади двух максимумов спектров дифференциального пропускания растворов нанопластинок CdSe/1CdS и CdSe/2CdS в зависимости от интенсивности возбуждающих импульсов [465]

Из приведённых зависимостей был найден параметр для коллоидных растворов нанопластинок CdSe1/CdS (CdSe2/CdS):

$$\frac{G\tau}{N_s P} = 0,54(0,62) \frac{\text{cm}^2}{\text{MW}}, \quad (3.6)$$

где  $G$  – темп генерации соответствующих экситонных состояний ( $G_{hh}$  или  $G_{lh}$ ) и  $P$  – мощность накачки.

Концентрацию насыщения экситонов можно оценить по следующему соотношению [239]:

$$N_s = \frac{1}{\pi a_{eff}^2}, \quad (3.7)$$

где  $a_{eff}$  – эффективный борковский радиус экситона. Кулоновское взаимодействие в нанопластинках усиливается за счёт различия в постоянных диэлектрической проницаемости нанопластинок  $\epsilon_0$  и раствора  $\epsilon_b$  [110, 115]. В результате электростатический потенциал точечного заряда  $q$  в центре нанопластинки на расстоянии  $\rho$  также в центре нанопластинки определяется следующим выражением [104, 473]:

$$\varphi(\rho) = \frac{q}{\epsilon_0} \int_0^\infty J_0(k\rho) \frac{(\epsilon+1)e^{kd} + \epsilon - 1}{(\epsilon+1)e^{kd} - \epsilon - 1} dk, \quad (3.8)$$

где  $\epsilon = \frac{\epsilon_0}{\epsilon_b}$ ,  $d$  – толщина нанопластинки,  $J_0(x)$  – функция Бесселя первого порядка. Для экситонов малого радиуса, их размер определяется соотношением [473]:



$$a_{eff} = \frac{\sqrt{a_B d}}{2}, \quad (3.9)$$

где  $a_B$  – боровский радиус трёхмерного экситона для диэлектрической проницаемости  $\varepsilon_0$ . Данное выражение эффективного боровского радиуса справедливо для случая  $a_{eff} < \varepsilon d/2$ . Используя значение боровского радиуса CdSe  $a_B = 5,6$  нм [17], и  $d=2,5(3,5)$  нм для нанопластинок CdSe1/CdS (CdSe2/CdS), было найдено значение эффективного радиуса экситона  $a_{eff} = 2(2,4)$  нм и значение концентрации насыщения  $N_s=8(5.5) \times 10^{12}$  см $^{-2}$ .

Скорость генерации экситонов определяется выражением [441]:

$$G = \frac{P}{\hbar\omega_0} \frac{2\Gamma_0}{\Gamma}, \quad (3.10)$$

где  $\omega_0$  – частота возбуждающего излучения,  $\frac{2\Gamma_0}{\Gamma}$  – поглощение нанопластинок,  $\Gamma_0$  и  $\Gamma$  – темпы излучательного и безызлучательного затухания. Время экситонной излучательной рекомбинации задается выражением [474]:

$$\frac{1}{\tau_0} = 2\Gamma_0 = \frac{4q^3}{3\varepsilon_b \hbar} |\mathcal{D}|^2, \quad (3.11)$$

где  $\varepsilon_b$  – диэлектрическая проницаемость растворителя [475],  $q = \sqrt{\varepsilon_b} \omega_0 / c$  – волновой вектор,  $c$  – скорость света в вакууме.  $|\mathcal{D}|^2$  определяется формулой:

$$|\mathcal{D}|^2 = \frac{e^2 E_p A}{\pi \omega_0^2 m_0 a_{eff}^2}, \quad (3.12)$$

здесь  $e$  – заряд электрона,  $E_p$  – энергетический параметр, определяющий матричный элемент межзонного импульса Кейна,  $A$  – площадь нанопластины,  $m_0$  – масса свободного электрона, а также предположено, что  $Aq^2 \ll 1$ . Также отмечается, что дефекты нанопластинок могут приводить к локализации экситона и эффективному уменьшению  $A$ . Однако, для исследуемых нанопластинок качество структуры достаточно высокое и при комнатной температуре позволяет пренебречь данным эффектом при расчётах [134]. Из экспериментальных данных  $\hbar\omega_0 = 2,3$  эВ,  $A = 2400$  нм $^2$ ,  $\varepsilon_b = 2$ ,  $\varepsilon_0 = 5,3$ ,  $E_p = 23$  эВ [476] и из Формулы (3.11) получаем  $\hbar\Gamma_0 = 170$  и  $120$  мкэВ, время  $\tau_0 = 1,9$  и  $2,7$  пс для нанопластинок CdSe1/CdS и CdSe2/CdS, соответственно. Короткое время связано с относительно большой площадью нанопластинок (из Формулы (3.12)). При аппроксимации экспериментальных результатов, представленных на Рисунке 3.12 было рассчитано значение  $\hbar\Gamma \approx 40$  мэВ. Это в конечном счете позволяет из Уравнения (3.6) и предыдущих оценок определить среднее время жизни экситонов  $\tau \sim 200$  пс для обоих образцов. Данное значение хорошо согласуется с данными, представленными в работах [17, 82, 90, 115].

### 3.3 Экситонное поглощение с участием фононов в коллоидных нанопластинках CdSe/CdS

В данном разделе изучен процесс экситонного нерезонансного поглощения в нанопластинках CdSe с оболочкой CdS при возбуждении в длинноволновый край области экситонного поглощения  $1hh - 1e$  наносекундными лазерными импульсами. Выявлена ключевая роль экситон-фононного взаимодействия (участие продольных оптических (LO) фононов) в процессах нерезонансного поглощения фотонов в коллоидных нанопластинках. Уменьшение поглощения с увеличением интенсивности возбуждающих импульсов обоснованы процессом частичного заполнения фазового пространства экситонов [477, 478].

В нанопластинках, как и в КТ, при изучении спектров экситонного нелинейного поглощения необходимо принимать во внимание экситон-фононное взаимодействие [479-481], которое может приводить к уширению экситонных линий и эффективной перенормировке величины запрещённой зоны. Экситоны совместно с фононами вносят существенный вклад в положение края оптического поглощения в двумерных структурах [482, 483]. Типичный спектр поглощения нанопластинок, также как и квантовых ям, состоит из набора «ступенек», соответствующих энергиям разрешённым переходам размерного квантования с дополнительными экситонными максимумами, обусловленные переходами носителей заряда из подзон тяжёлых и лёгких дырок, а также спин-орбитально отщеплённой дырочной подзоны в зону проводимости [96].

#### 3.3.1 Экспериментальные образцы и описание эксперимента

Гетероструктуры ядро-оболочка CdSe/CdS\*, используемые в данном эксперименте, выращены методом коллоидного синтеза послойного осаждения оболочки на поверхности нанопластинок CdSe. Рост нанопластинок CdSe выполнен по методике, описанной в работах [9, 74, 177]. Коллоидный метод послойного осаждения в полярной среде (N-метилформамид) использовался для формирования оболочки CdS [452]. ПЭМ-изображения нанопластинок CdSe и исследуемых гетероструктур CdSe/CdS представлены на Рисунке 3.13.

Спектр линейного и нелинейного поглощения коллоидного раствора нанопластинок CdSe/CdS-а (Рис.3.14) характеризуется двумя особенностями в окрестности длин волн 492 нм и 523 нм (отмечены вертикальными стрелками на Рис.3.14). Данные длины волн соответствуют экситонам, связанным с лёгкими и тяжёлыми дырками ( $1hh-1e$  и  $1lh - 1e$ , соответственно). Кроме этого, важным отличием данного образца от коллоидного раствора нанопластинок CdSe/CdS, изученного в Разделе 3.2, является отстройка длины волны

экситонного перехода, связанного с тяжёлыми дырками, от длины волны второй гармоники лазера в коротковолновую область. Возбуждение коллоидного раствора нанопластинок осуществляется в длинноволновый край экситонного поглощения. Наиболее вероятная причина разницы длин волн экситонных переходов в образцах нанопластинок CdSe/1CdS и CdSe/1CdS-а связана с особенностью коллоидного роста монослоя оболочки CdS – не полное формирование слоя CdS в образце CdSe/1CdS-а [478].

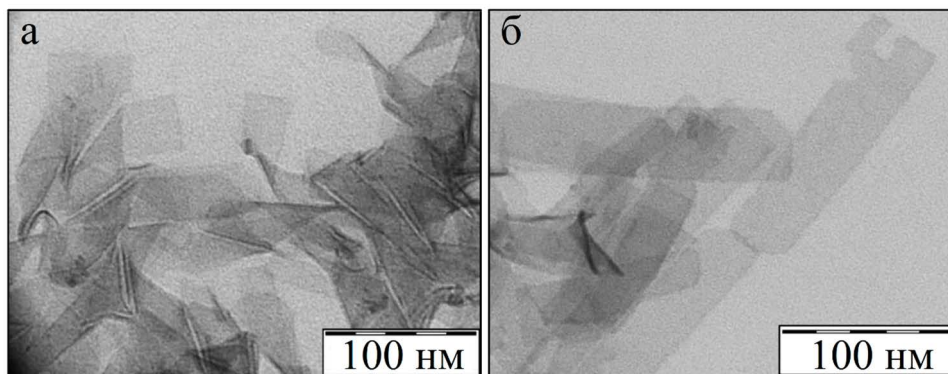


Рисунок 3.13 – ПЭМ-изображения нанопластинок CdSe (а) и гетероструктурных нанопластинок CdSe/1CdS-а (б) (предоставлено группой Р.Б. Васильева, факультет наук о материалах МГУ им. М.В.Ломоносова) [478]

Коллоидный раствор нанопластинок CdSe/1CdS-а исследовался аналогичным способом, подробно описанном в Разделе 3.2.2. Определение свойств нелинейного поглощения растворов нанопластинок было осуществлено методом накачки и зондирования при возбуждении экситонов наносекундными импульсами второй гармоники  $Nd^{3+}:YAP$ -лазера (540 нм, зелёная стрелка на Рис. 3.14). Учитывая время излучательной рекомбинации экситонов в нанопластинках  $\sim 1$  нс [73, 90, 133] при длительности лазерных импульсов накачки  $\tau \approx 11$  нс, осуществлялся стационарный режим возбуждения экситонов. Зондирование проводилось ФЛ красителя Кумарин-7 (480-600 нм, Рисунок 3.8б), возбуждаемого третьей гармоникой  $Nd^{3+}:YAP$ -лазера. Интенсивность возбуждающих импульсов настраивалась нейтральными светофильтрами в диапазоне от 0,1 до 8,6 МВт/см<sup>2</sup>. Возбуждение коллоидных нанопластинок осуществлялось нерезонансным образом для определения роли экситон-фононного взаимодействия при формировании особенностей нелинейного поглощения лазерного излучения.

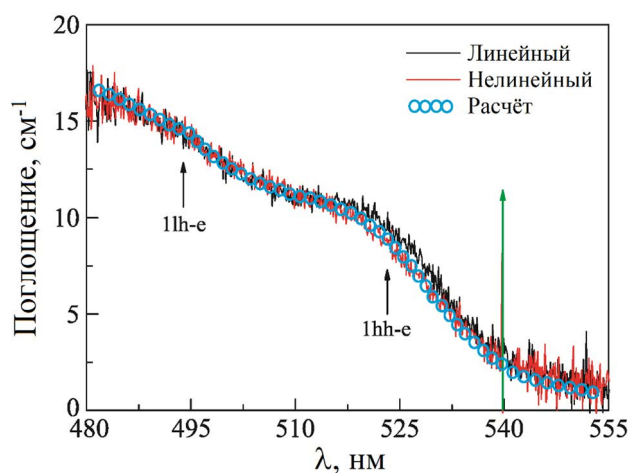


Рисунок 3.14 – линейный спектр поглощения коллоидного раствора нанопластинок CdSe/1CdS-а (чёрная линия) и спектр поглощения, измеренный при нерезонансной накачке лазерным излучением с интенсивностью  $8,6 \text{ МВт/см}^2$  (красная линия); голубыми кружками указаны результаты расчётов по формулам (4)-(8) (зелёной стрелкой указана длина волны возбуждающих импульсов второй гармоники  $\text{Nd}^{3+}:\text{YAP}$ -лазера) [478]

### 3.3.2 Экспериментальные результаты и их обсуждение

Используя измеренные спектры пропускания коллоидного раствора нанопластинок CdSe/1CdS-а без возбуждения и при возбуждении наносекундными лазерными импульсами были рассчитаны спектры дифференциального пропускания по Формуле (2.1). Спектры дифференциального пропускания коллоидных нанопластинок CdSe/1CdS-а при различной интенсивности накачки представлены на Рис. 3.15. Обнаружено увеличение пропускания (уменьшение поглощения) в коротковолновой области спектра поглощения, по сравнению с длиной волны возбуждения второй гармоникой лазера (540нм) и соответствующей краю полосы экситонного поглощения [478]. Обнаруженное просветление тяжёлых экситонов было объяснено эффектом частичного заполнения фазового пространства экситонов за счёт участия оптических LO-фононов в процессе поглощения фотонов в коллоидных нанопластинках. [482, 483].

При межзонном поглощении фотонов, обладающих энергией, меньшей по сравнению с энергией возбуждения экситонного перехода, связанного с тяжёлой дыркой, недостаток энергии может быть компенсирован участием третьей частицы. Данный процесс реализуется при участии LO-фонона, обеспечивающего дополнительную энергию необходимую для осуществления  $1hh - 1e$  перехода. Схематическое описание поглощения фотона с участием оптического LO-фонона представлена на Рисунке 3.16.

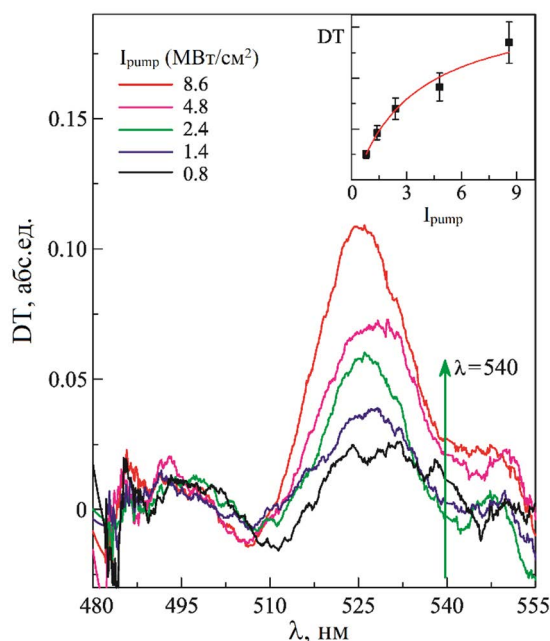


Рисунок 3.15 – спектры дифференциального пропускания раствора нанопластинок CdSe/CdS-а (зелёной стрелкой указана длина волны возбуждающих импульсов второй гармоники лазера); на вставке представлена зависимость максимума DT от интенсивности возбуждающих импульсов [478]

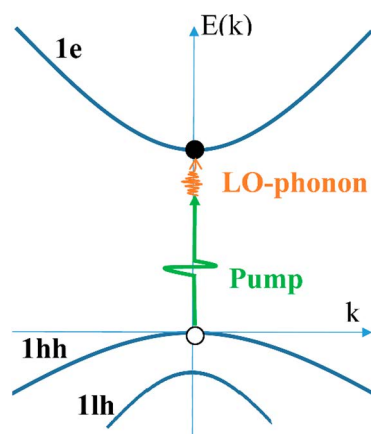


Рисунок 3.16 – схема поглощения носителей с участием оптического LO-фонона в квази-двумерной системе в случае возбуждения в край области экситонного поглощения (зелёной стрелкой указана энергия второй гармоники лазера, оранжевой стрелкой указана энергия оптического фонона) [478]

При увеличении интенсивности лазерных импульсов, возбуждающих экситоны, обнаружена тенденция к насыщению экситонного поглощения, которая была объяснена высоким темпом генерации экситонов по сравнению с темпом рекомбинации (вставка на Рис. 3.15). Оцененная интенсивность насыщения составила значение  $I_S^{hh} = 4 \pm 0,4 \text{ МВт/см}^2$  [478]

при характерной величине времени излучательной рекомбинации в нанопластинках CdSe/около 0,5-2 нс ( $T=300$  К) [73, 90, 133]. Значение интенсивности насыщения коллоидного раствора нанопластинок CdSe/1CdS-а в два раза выше интенсивности насыщения CdSe/1CdS (Раздел 3.2.3), при этом амплитуда изменения пропускания примерно в два раза ниже. Данная особенность объясняется существенно меньшей вероятностью поглощения с участием третьей частицы.

Увеличение поглощения экситонного перехода  $1lh - 1e$  не обнаружено в пределах используемой интенсивности возбуждения [478]. Как было показано в Разделе 3.2.3, возможна реализация одновременного нелинейного изменения поглощения экситонов, связанных как с тяжёлыми, так и лёгкими дырками за счёт процессов обмена энергией между экситонными состояниями [466]. Однако, в ряде экспериментальных и теоретических работ по стационарному резонансному возбуждению экситонов в одиночных квантовых ямах и сверхрешётках GaAs-AlGaAs и GaInAs-AlInAs [239, 241, 484, 485] продемонстрировано одновременное нелинейное изменение поглощения как лёгких, так и тяжёлых экситонов за счёт процессов обмена энергией между экситонными состояниями, которые начинают происходить только при достижении определённой концентрации тяжёлых экситонов в системе [466]. Выявленное отсутствие просветления лёгких экситонов при возбуждении в край области экситонного поглощения, по-видимому, обусловлено недостаточным количеством возбуждённых тяжёлых экситонов для осуществления процесса передачи заметной доли энергии лёгким экситонам.

Процесс поглощения фотонов экситонами в CdTe при наличии экситон-фононного взаимодействия был подробно изучен [486, 487]. В данном случае коэффициент поглощения определяется выражением:

$$\alpha(\omega) = \frac{\varepsilon^{1/2}}{c} \frac{1}{\varphi} \frac{d\varphi}{dt}, \quad (3.13)$$

где  $\varepsilon$  - константа диэлектрической проницаемости,  $\varphi$  - плотность фотонов в диапазоне энергий от  $\omega$  до  $\omega + d\omega$ . По теории возмущений величина  $\frac{1}{\varphi} \frac{d\varphi}{dt}$  в квантовых ямах при экситонном поглощении с участием фононов в конечное возбуждённое состояние выражается через вероятности переходов в единицу времени  $W_\lambda(q)$  [488]:

$$\frac{1}{\varphi} \frac{d\varphi}{dt} = \sum_{\lambda, q} \omega W_\lambda(q). \quad (3.14)$$

Выражение частотной зависимости для коэффициента поглощения с учётом экситон-фононного взаимодействия при определении вероятности переходов согласно работе [488] определяется выражением:

$$\alpha\alpha(\hbar\omega) = \alpha_0 \cdot N_{LO} \cdot \frac{E}{\hbar\omega} \cdot \left(\frac{E}{E-\hbar\omega}\right)^2 \cdot \frac{1}{qa} \cdot \left(\frac{(\frac{1}{2}+\nu)(\frac{3}{2}+\nu)}{(\frac{3}{2}-\nu)(\frac{5}{2}-\nu)}\right)^2 \times |A(Q_e) - A(Q_h)|^2, \quad (3.15)$$

где

$$\alpha_0 = \frac{\pi^3 \beta e^2 \omega_{LO}^2}{\varepsilon^{1/2} c B} \cdot (\varepsilon_\infty^{-1} - \varepsilon_0^{-1}) \cdot \frac{M}{\mu}, \quad (3.16)$$

$$(qa)^2 = \frac{M}{\mu} \cdot \frac{\hbar\omega_{LO} + \hbar\omega - E}{B}, \quad (3.17)$$

$$A(Q_i) = \left[\left(\frac{1}{2} + \nu\right)^2 + Q_i^2 \nu^2 a^2\right]^{-3/2} \left[1 + \frac{(\frac{1}{2}-\nu)(\frac{3}{2}-\nu)(\frac{5}{2}-\nu)}{(\frac{3}{2}+\nu)} \cdot J(Q_i)\right], \quad (3.18)$$

$$J(Q_i) = \int_0^1 dt \cdot \frac{t \cdot [1 - (\frac{1}{2}-\nu) \cdot t]}{(1-t)^{1/2+\nu}} \cdot \left( \left( \frac{(\frac{1}{2}+\nu)^2 + Q_i^2 \nu^2 a^2}{[1-t \cdot (\frac{1}{2}-\nu)]^2 + Q_i^2 \nu^2 a^2 t^2} \right)^{3/2} - 1 \right). \quad (3.19)$$

где  $\nu = \frac{1}{2} \cdot \left[\frac{B}{E_g - \hbar\omega}\right]^{1/2}$ ,  $\mu = \frac{m_e m_h}{m_e + m_h}$  – приведённая масса экситона,  $m_h$ ,  $m_e$ , масса дырки и электрона, соответственно,  $\varepsilon_\infty$  и  $\varepsilon_0$  – диэлектрические проницаемости на бесконечной и нулевой частотах, соответственно,  $B$  – энергия связи низшего экситонного состояния,  $N_{LO} = [\exp(\hbar\omega_{LO}/kT) - 1]^{-1}$  – функция заселённости фононов,  $M = E$  – энергия экситонного состояния, отсчитанная от валентной зоны,  $\beta$  – поляризуемость системы,  $E_{LT}$  – величина продольно-поперечного расщепления (0.08 мэВ [487]),  $a$  – эффективный Боровский радиус экситона в двумерных системах. Для расчёта зависимости коэффициента поглощения от длины волны необходимо учесть соотношения между значениями ширины запрещённой зоны и энергией экситонного состояния  $E_g = E + B$ ,  $\beta$  рассчитывается из соотношения  $2\pi\beta/\varepsilon = E_{LT}/E_g$ , а также используются следующие значения параметров, известные из литературы:  $\varepsilon = 5.3$ ,  $\varepsilon_0 = 6$ ,  $\varepsilon_\infty = 10$ ,  $a = 3.0$  нм,  $m_e = 0.12m$ ;  $m_h = 0.45m$ ;  $E_g = 2.65$  эВ и  $\hbar\omega_{LO} \approx 25$  мэВ [17, 18, 126]. Расчётная зависимость (Рисунок 3.14, пустые кружки) достаточно хорошо согласуется с экспериментальными данными, что подтверждает вывод о существенной роли экситон-фононного взаимодействия в случае нерезонансного возбуждения нанопластинок CdSe/CdS-а в длинноволновый край экситонного перехода  $1hh - 1e$  [477, 478].

### 3.4 Экситон-экситонное взаимодействие и каскадная релаксация экситонов в нанопластинках CdSe

Экситон-экситонное взаимодействие и фононно-индуцированная каскадная релаксация свободных электронов и дырок определяют динамику стационарных резонансно возбуждённых экситонов в нанопластинках CdSe/CdS. Наряду с насыщением поглощения экситонных переходов из подзоны тяжёлых дырок и лёгких дырок в подзону проводимости, объясняемое эффектом заполнения фазового пространства, существенно возрастает экситон-экситонное взаимодействие и начинает играть значительную роль в динамике экситонов. Кроме этого, впервые экспериментально исследована структура нижних четырёх экситонных переходов нанопластинок CdSe/CdS в точке  $\Gamma$  зоны Бриллюэна и её модификация с изменением толщины оболочки CdS. Просветление двух дополнительных экситонных переходов с энергиями, превышающими энергию поглощённых фотонов, может происходить при комнатной температуре за счёт быстрой каскадной релаксации свободных электронов и дырок, образующихся в результате экситон-экситонного взаимодействия. Для анализа процессов рекомбинации и взаимодействия экситонов в коллоидных нанопластинках при высоких плотностях возбуждения были применены кинетические (скоростные) уравнения, описывающие экситон-экситонное и экситон-электронное взаимодействия [468, 477].

Было установлено, что экситон-экситонное взаимодействие играет важную роль [111, 137], что приводит к выраженным нелинейно-оптическим эффектам [489-491]. Ранее изучалась быстрая динамика экситонов в однокомпонентных нанопластинках CdSe с применением спектроскопии наведённого поглощения при нестационарном экситонном возбуждении [136, 492]. В данном разделе представлены результаты экспериментального исследования и теоретического анализа динамики экситонов в нанопластинках CdSe (коллоидный раствор) с различной толщиной оболочки CdS при стационарном возбуждении экситонов. Используя двухволновой метод накачки и зондирования, были определены особенности спектров дифференциального пропускания, которые позволили выявить свойства экситон-экситонного взаимодействия и исследовать каскадную релаксацию экситонов. Обсуждается физика данных эффектов. Кроме этого, в данной части работы были исследованы зависимости поглощения и ФЛ нанопластинок от интенсивности возбуждения, которые дополняют друг друга и которые позволили сделать выводы о нелинейных процессах, ответственных за выявленные особенности.



### 3.4.1 Экспериментальные образцы и описание эксперимента

В качестве экспериментальных образцов были отобраны коллоидные нанопластинки CdSe с одним, двумя, тремя и четырьмя монослоями оболочки CdS (образец CdSe/1CdS, CdSe/2CdS, CdSe/3CdS и CdSe/4CdS, соответственно). Однокомпонентные нанопластинки CdSe были выращены с помощью коллоидного синтеза толщиной 3,5 монослоя (длина волны поглощения экситонного перехода  $1hh - 1e$  463 нм) [74, 177]. Получение нанопластинок CdSe/NCdS, где N – количество монослоёв оболочки было реализовано методом, описанном в работе [177, 468]. Главная особенность и преимущество коллоидного синтеза заключается в том, что каждый цикл синтеза позволял наращивать строго по одному монослою оболочки CdS, тем самым точно контролировать и варьировать оптические характеристики выращиваемых образцов (Образцы синтезированы в группе Р.Б. Васильева, химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова).

Концентрация нанопластинок в растворе N-метилформамида составляла около  $10^{15}$  см<sup>-3</sup>. Микроскопия образцов, полученная с помощью просвечивающего электронного микроскопа LE0912 AB OMEGA представлена на Рисунке 3.17. Образцы для измерений на ПЭМ были подготовлены путём выпаривания одной капли коллоидного раствора нанопластинок на медные сетки с углеродным покрытием. Выращенные нанопластинки CdSe/CdS являются двумерными нанокристаллами прямоугольной формы с поперечными размерами примерно 30\*100 нм.

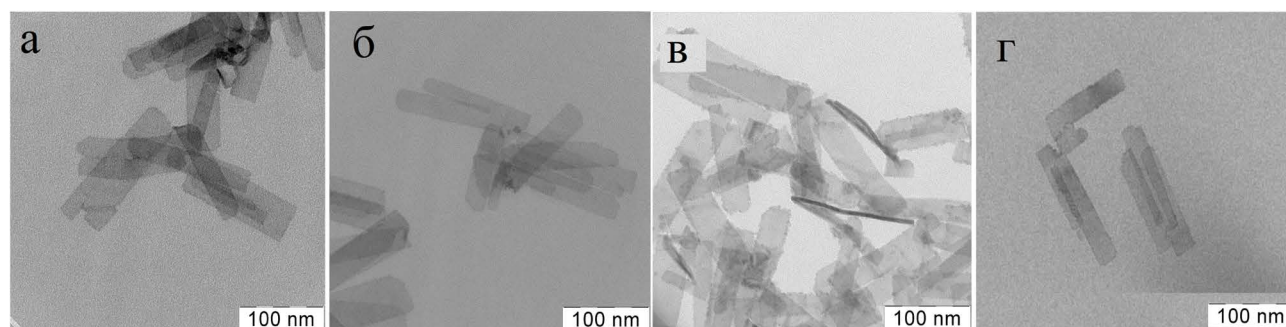


Рисунок 3.17 – ПЭМ-изображения нанопластинок CdSe/1CdS (а), CdSe/2CdS (б), CdSe/3CdS (в) и CdSe/4CdS (г) (предоставлено группой Р.Б. Васильева, факультет наук о материалах МГУ им. М.В.Ломоносова) [468]

Для определения особенностей экситон-экситонного взаимодействия в зависимости от интенсивности возбуждения экситонов в нанопластинках был применен метод оптической накачки и зондирования, описанный в разделе 3.2. Накачка осуществлялась второй гармоникой  $Nd^{3+}:YAlO_3$ -лазера с модуляцией добротности ( $\lambda = 540$  нм,  $\tau = 10$  нс). В качестве

зондирующих импульсов использовалось широкополосное ФЛ органических лазерных красителей Кумарин-120, Кумарин-7 и Кетон Рэд, возбуждаемое третьей гармоникой ( $\lambda=360$  нм) лазера (Рисунок 2.1. и Рисунок 3.8а). Длительность зондирующих импульсов составляла 10 нс. Импульсы накачки были совмещены в пространстве и времени. Применение трёх растворов органических красителей в качестве источников зондирующего излучения, перекрывающих диапазон длин волн от 410 до 660 нм (410 ÷ 510 нм – ФЛ Кумарина-120, 480 ÷ 600 нм – ФЛ Кумарина-7 и 590 ÷ 660 нм – ФЛ Кетона Рэд) (Рисунок 3.18), позволило определить модуляцию нелинейного поглощения экситонных переходов  $1hh - 1e$  и  $1lh - 1e$ , а также экситонного перехода, связанного со спин-орбитально отщеплённой дырочной подзоной и подзоной проводимости ( $1so - 1e$ ). Интенсивность накачки в экспериментальных исследованиях варьировалась в диапазоне от 0,2 МВт/см<sup>2</sup> до 8,6 МВт/см<sup>2</sup>. Изменение интенсивности накачки осуществлялось с помощью нейтральных оптических фильтров. Спектр зондирующего излучения измерялся с помощью спектрометра SpectraPro 2300i с ПЗС-камерой PIXIS 256.

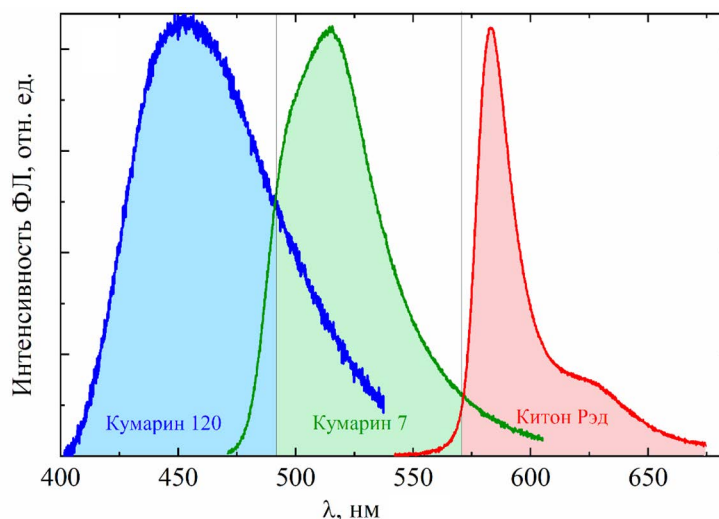


Рисунок 3.18 – спектры ФЛ используемых органических красителей [468]

### 3.4.2 Линейные и нелинейные спектры поглощения

Линейные спектры пропускания без лазерного возбуждения (чёрные линии на Рисунке 3.19) и нелинейные спектры пропускания при возбуждении лазерными импульсами с интенсивностью 8,6 МВт/см<sup>2</sup> (красные линии на Рисунке 3.19) четырёх образцов коллоидных растворов нанопластинок в 1-мм кювете характеризуются тремя минимумами, соответствующими поглощению на экситонных переходах  $1hh - 1e$ ,  $1lh - 1e$  и  $1so - 1e$ . В нанопластинках CdSe/1CdS и CdSe/2CdS осуществлялось резонансное возбуждение

экситонных переходов  $1hh - 1e$  и  $1lh - 1e$ , соответственно (аналогично исследования, представленным в Разделе 3.2); в нанопластинках CdSe/3CdS и CdSe/4CdS осуществлялось нерезонансное возбуждение, в коротковолновый край экситонного перехода  $1lh - 1e$ . Длинноволновое смещение экситонного поглощения при увеличении количества монослоёв оболочки CdS связано с частичным проникновением ВФ электрона в материал оболочки (электрон делокализован по всей толщине гетероструктурной нанопластинки CdSe/CdS). Толщина и наличие оболочки CdS не влияет на величину энергетического зазора между подзонами тяжёлых и лёгких дырок в исследуемых нанопластинках CdSe, что соответствует состоянию дырки, локализованной в ядре. Выявлено увеличение пропускания экситонных переходов во всех растворах нанопластинок CdSe/CdS.

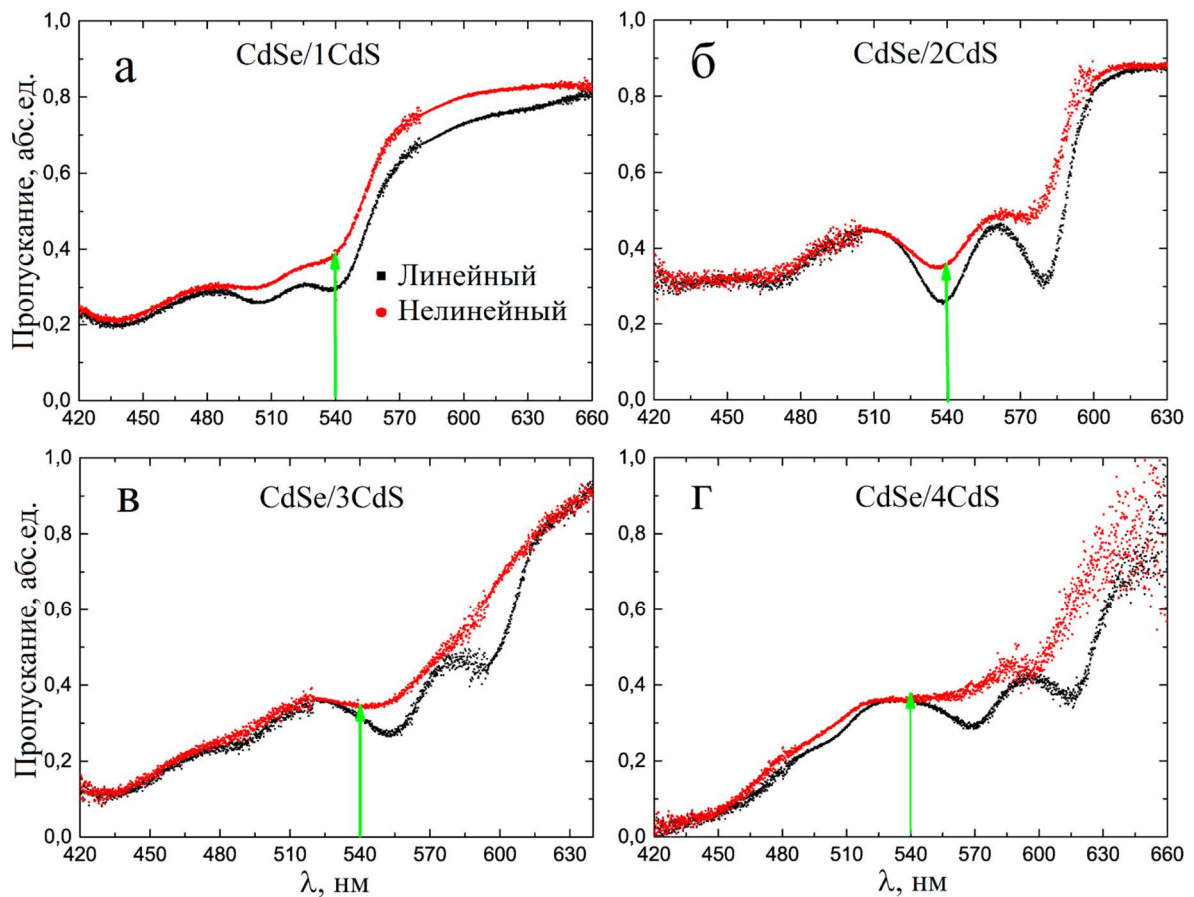


Рисунок 3.19 – линейный спектр пропускания (чёрные точки) и спектр пропускания при воздействии импульсами накачки с интенсивностью  $8,6 \text{ МВт/см}^2$  (красные точки) коллоидных растворов нанопластинок CdSe/1CdS (а), CdSe/2CdS (б), CdSe/3CdS (в) и CdSe/4CdS (г) (зелёной стрелкой указана длина волны возбуждающих импульсов второй гармоники  $\text{Nd}^{3+}:\text{YAP}$ -лазера) [468]

### 3.4.3 Особенности спектров дифференциального пропускания коллоидных растворов нанопластинок CdSe/CdS

Рассчитанные по формуле (2.1) ( $DT(\lambda, I) = \frac{T(\lambda, I) - T_0(\lambda)}{T_0(\lambda)}$ ,  $T_0(\lambda)$  – линейное пропускание,  $T(\lambda, I)$  – нелинейное пропускание), спектры дифференциального пропускания растворов нанопластинок CdSe/CdS представлены на Рисунке 3.20.

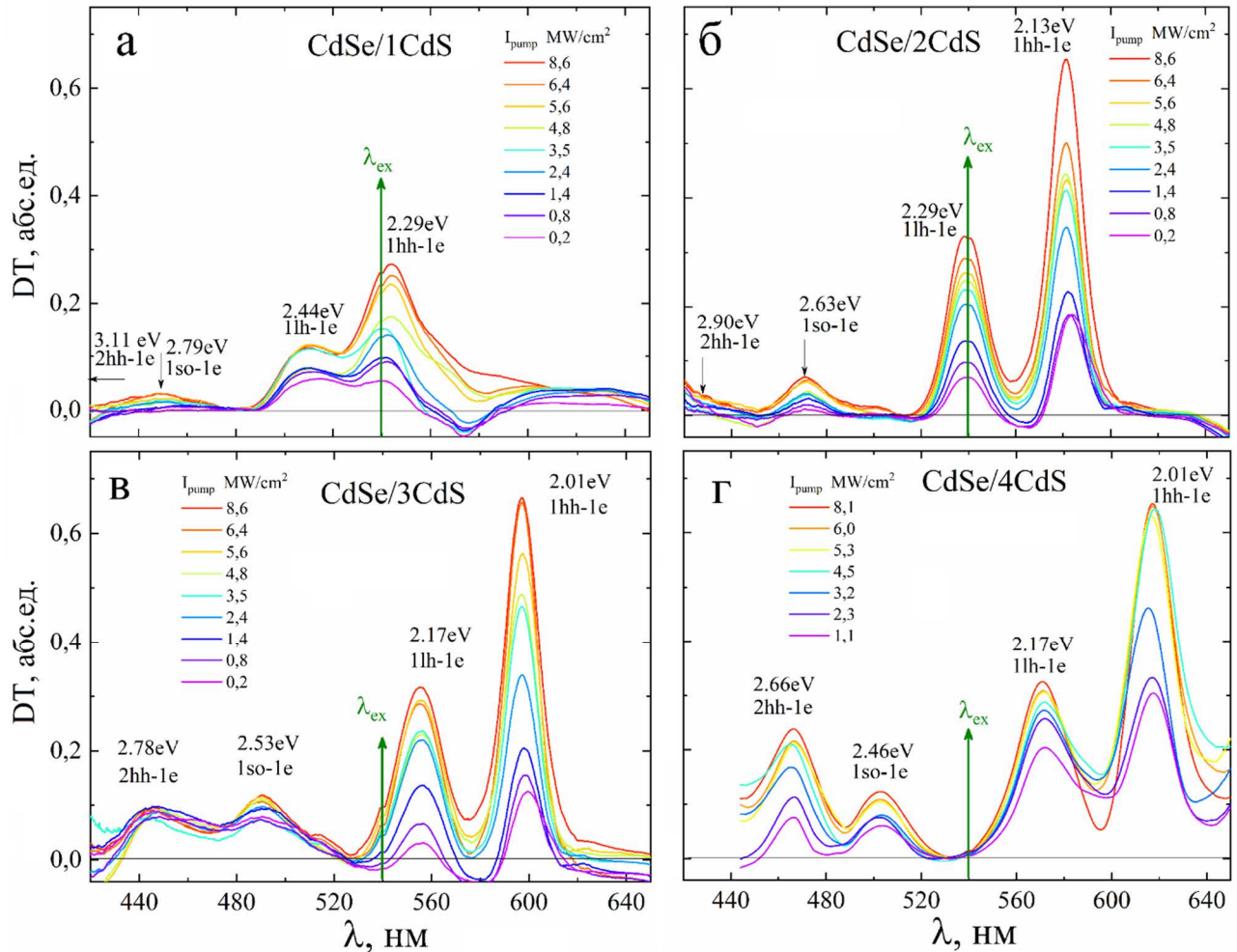


Рисунок 3.20 – спектры дифференциального пропускания растворов нанопластинок CdSe/1CdS (а), CdSe/2CdS (б), CdSe/3CdS (в) и CdSe/4CdS (г) при различной интенсивности накачки (зелёной стрелкой указана длина волны возбуждающих лазерных импульсов) [468]

Для повышения точности определения длин волн максимумов и их амплитуд в зависимости от интенсивности возбуждения было применено математическое усреднение (метод скользящего среднего – adjacent-averaging) измеренного дифференциального спектра пропускания со спектральным шумом.

Как было сказано ранее, изменяя толщину оболочки CdS нанопластинок CdSe/CdS возможно осуществить как резонансное или нерезонансное возбуждение экситонных

переходов  $1hh - 1e$  и  $1lh - 1e$ . По дифференциальным спектрам пропускания всех исследованных образцов обнаружено значительное уменьшение экситонного поглощения ( $1hh - 1e$  и  $1lh - 1e$ ) при увеличении интенсивности накачки. Измеренное значение разницы энергий  $\Delta E(1lh - 1hh)$  между потолком подзоны тяжёлых дырок и потолком подзоны лёгких дырок в коллоидных нанопластинках CdSe/NCdS составило значение  $150 \pm 5 \text{ meV}$ . Данное значение сохраняется при увеличении монослоёв оболочки CdS (Рисунок 3.21, слева). Ширина квантовой ямы для электронов увеличивается с ростом толщины оболочки CdS, что приводит к уменьшению энергий экситонных переходов  $1hh - 1e$  и  $1lh - 1e$  (Рисунок 3.21 слева). Установлено, что энергия экситонных переходов уменьшается с увеличением числа монослоёв оболочки CdS. В то же время, разность энергий между экситонными переходами  $1hh - 1e$  и  $1lh - 1e$  остаётся неизменной для всех четырёх исследуемых образцов, что может быть объяснено локализацией дырочных состояний в ядре нанопластинки CdSe.

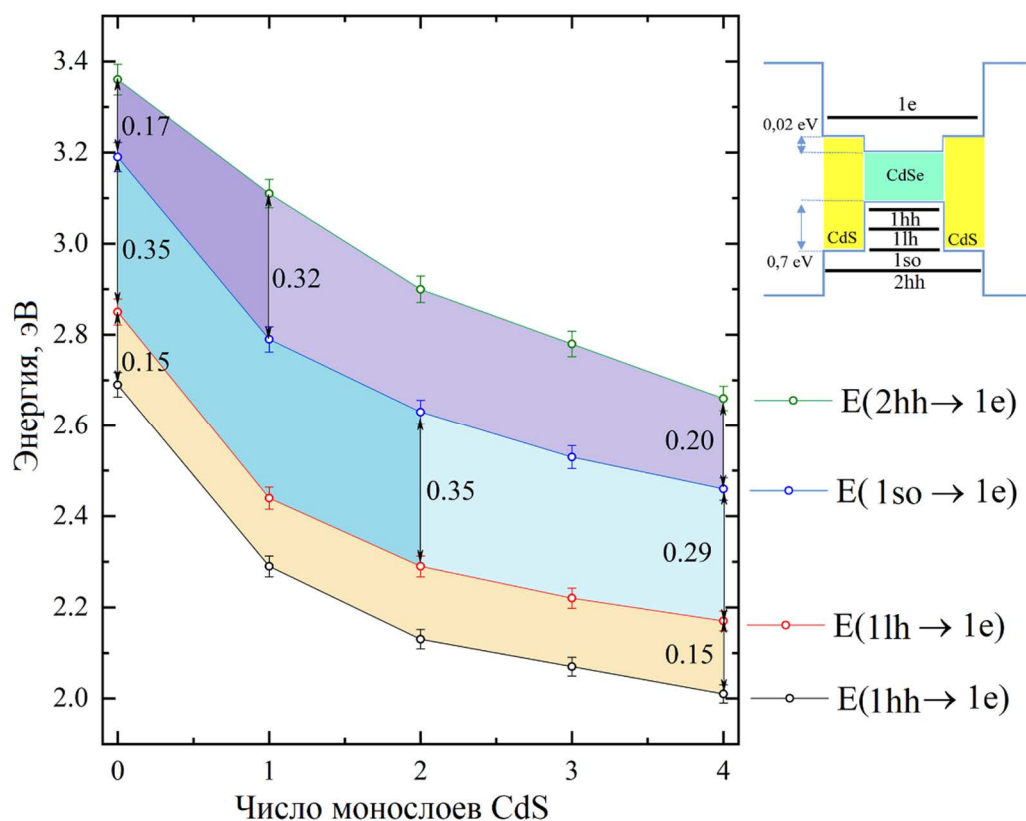


Рисунок 3.21 – экспериментально измеренные энергии экситонных переходов коллоидных нанопластинок CdSe/CdS с различной толщиной оболочки (слева); схема уровней энергии нанопластинок CdSe/CdS (справа) [468]

Разница между потолками валентных зон в CdS и CdSe составляет около 0,7 эВ (Рисунок 3.21, справа), что приводит к образованию глубокой квантовой ямы в исследуемых

гетероструктурных нанокристаллах CdSe/CdS. При этом электроны делокализируются в ядре и оболочке нанопластинок CdSe/CdS [178] из-за разницы между минимумами зон проводимости в CdSe и CdS составляющей значение около 20 мэВ (Рисунок 3.21, справа).

Таким образом, ширина квантовой ямы для электронов увеличивается с ростом монослоёв оболочки CdS. Однако следует отметить, что конечное значение смещения зоны проводимости и валентной зоны в гетероструктурных нанокристаллах CdSe/CdS зависит от многих параметров, таких как кристаллическая структура [493], размер наночастиц [494], напряжение кристаллической решётки [166] и температура [495] и должны рассчитываться отдельно для каждого конкретного случая, но ряд экспериментальных исследований показывает, что делокализация электронных ВФ происходит в слое ядра CdSe и оболочки CdS, приводя к электронной структуре нанокристаллов квази-типа II [91, 177, 178].

При проведении исследований методом накачки и зондирования удалось также разрешить два дополнительных перехода в спектрах дифференциального пропускания при комнатной температуре при энергиях выше, энергий, соответствующих экситонным переходам  $1hh - 1e$  и  $1lh - 1e$  (Рисунок 3.20). Формирование двух дополнительных максимумов в коротковолновой области спектров дифференциального пропускания не зависят от режима возбуждения и хорошо разрешены как при резонансном, так и при нерезонансном возбуждении экситонных переходов  $1hh - 1e$  и  $1lh - 1e$ . Обнаруженные два высокоэнергетичных пика связаны с заполнением состояний, соответствующих электронно-дырочному переходу из спин-орбитально отщеплённой дырочной подзоны в подзону проводимости ( $1so - 1e$ ) и из второй подзоны тяжёлых дырок в подзону проводимости ( $2hh - 1e$ ). Экспериментально измеренные значения экситонных переходов соответствуют теоретическим расчётам, представленным в работе [496]. Формирование указанных дырочных подзон рассчитано для E-симметрии ВФ в точке  $\Gamma$  зоны Бриллюэна. Большое спин-орбитальное расщепление для E-подзон возникает из состояний в верхней части валентной зоны. Расщепление энергии между подзонами  $1so$  и  $2hh$  уменьшается с увеличением количества монослоёв оболочки CdS нанопластинок CdSe/CdS. Данная особенность указывает на то, что подзоны  $1so$  и  $2hh$  делокализованы в ядре и в оболочке нанопластинок CdSe/CdS (Рисунок 3.21, справа).

Для образцов с двумя и тремя монослоями оболочки CdS с наименьшим однородным уширением экситонных линий обнаружены отрицательные значения дифференциального пропускания для области между линиями экситонного поглощения  $1hh - 1e$  и  $1lh - 1e$ . Отрицательное дифференциальное пропускание указывает на уширение экситонных линий, которое может быть связано с эффектом экранирования кулоновского взаимодействия в

результате заполнения фазового пространства экситонов. Образцы коллоидных нанопластинок CdSe/CdS с одним и четырьмя монослоями оболочки CdS характеризуются большим начальным уширением экситонных линий, вероятно, из-за влияния большего числа дефектов в структуре образцов. Обнаруженное отрицательное дифференциальное пропускание в области длин волн 560-590 нм коллоидного раствора нанопластинок CdSe/1CdS (Рисунок 3.20 а) также может указывать на наличие в данном образце дефектов. При наличии дефектов в структуре нанопластинок может происходить захват свободных электронов или дырок на состояния «ловушек» и пространственному разделению электронов и дырок, приводящему к долгоживущим состояниям, относящимся к непрямому экситонному переходу, характеризующемуся индуцированным поглощением и излучением, что было ранее продемонстрировано в нанопластинках CdTe/CdSe со структурой ядро/корона [450].

Наблюдаемое просветление тяжёлых и лёгких экситонов объясняется эффектом заполнения фазового пространства в случае однофотонного возбуждения. Количество экситонов в каждой нанопластинке увеличивается с ростом интенсивности возбуждения. Это приводит к заполнению фазового пространства экситонов и, следовательно, вызывает уменьшение поглощения коллоидного раствора нанопластинок. Измеренные нормированные амплитуды максимумов дифференциального спектра пропускания как функции интенсивности накачки для  $1hh - 1e$ ,  $1lh - 1e$ ,  $1so - 1e$  и  $2hh - 1e$  экситонных переходов характеризуются одновременным насыщением четырёх экситонных переходов в стационарном режиме возбуждения (Рисунок 3.22). Существует несколько эффектов, которые могут объяснить появление множественных экситонных линий в спектрах дифференциального пропускания: просветление высокоэнергетических переходов, включающих электрон из подзоны проводимости  $1e$ , обусловленное насыщением экситонного перехода, связанного с тяжёлыми дырками  $1hh - 1e$ ; обмен энергии между лёгкими и тяжёлыми экситонами (рассматривалось подробно в разделе 3.2) [465]; и экситон-экситонное взаимодействие. Величина интенсивности насыщения была оценена примерно в  $2 \text{ МВт/см}^2$  для серии экситонных линий.

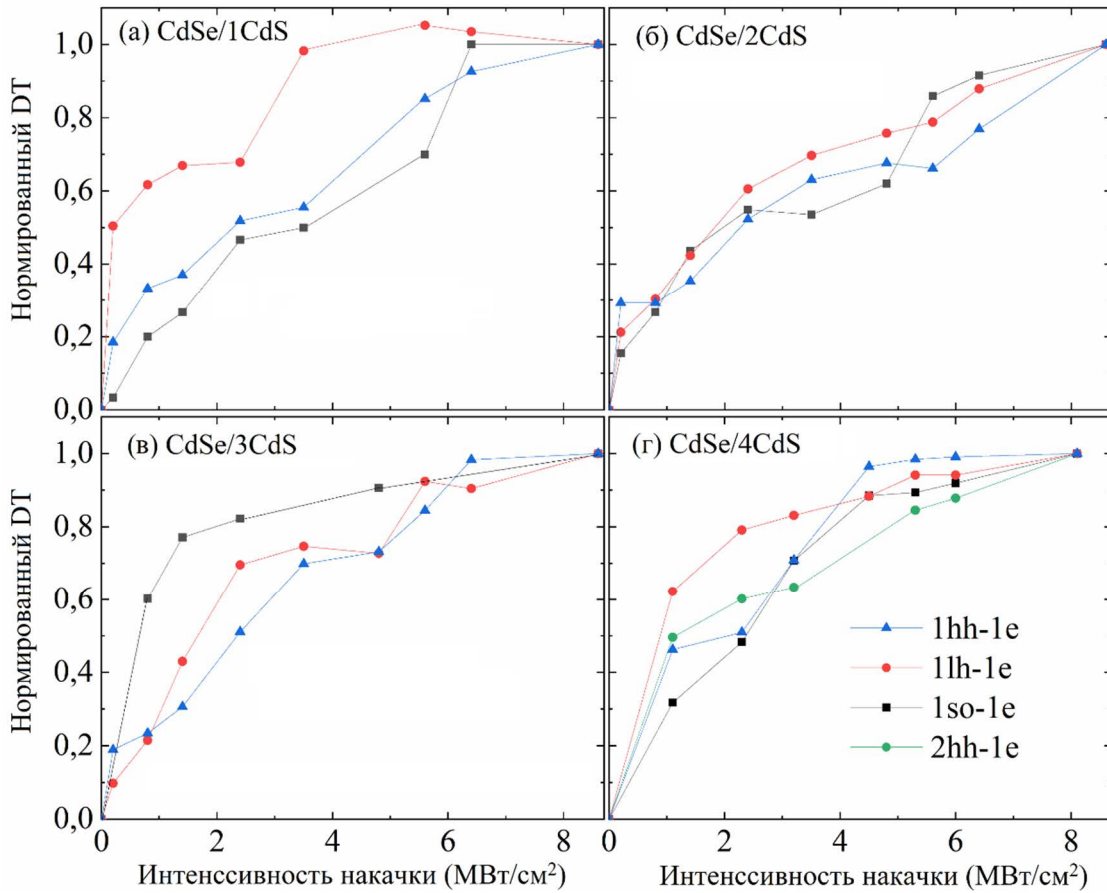


Рисунок 3.22 – нормированные амплитуды максимумов дифференциальных спектров пропускания нанопластинок CdSe/1CdS (а), CdSe/2CdS (б), CdSe/3CdS (в) и CdSe/4CdS (г) как функции интенсивности возбуждения, соответствующие экситонным переходам  $1hh - 1e$ ,  $1lh - 1e$ ,  $1so - 1e$  и  $2hh - 1e$  [468]

#### 3.4.4 Особенности спектров фотолюминесценции коллоидных растворов нанопластинок CdSe/CdS

Измеренные спектры ФЛ нанопластинок CdSe/CdS в зависимости от мощности накачки, представлены на Рисунке 3.23. Для каждого образца интенсивность накачки варьировалась в диапазоне от 0,2 МВт/см<sup>2</sup> до 8,6 МВт/см<sup>2</sup>.

Значительно более низкая интенсивность ФЛ и более сильный Стоков сдвиг (около 17 нм) по сравнению с другими образцами (около 10 нм) были выявлены для коллоидного раствора нанопластинок CdSe/1CdS с одним монослоем оболочки. Было обнаружено, что для всех образцов Стоков сдвиг не менялся с увеличением интенсивности накачки. Кроме того, для коллоидного раствора нанопластинок CdSe/1CdS характерна линейная зависимость интенсивности ФЛ от мощности накачки, в то время как для нанопластинок CdSe с двумя, тремя и четырьмя монослоями оболочки CdS, была обнаружена тенденция к насыщению



интенсивности ФЛ ( $I_S \approx 5 \text{ MW}/\text{cm}^2$ ) (Рисунок 3.24а). Интенсивность насыщения ФЛ превышает интенсивность насыщения поглощения (Рисунок 3.22) в несколько раз. Данная особенность может указывать на наличие быстрого экситон-экситонного взаимодействия, приводящего к заполнению высокоэнергетических экситонных переходов, обнаруженных по спектрам дифференциального пропускания на Рисунке 3.20. В результате экситон-экситонного взаимодействия может накапливаться энергия в нанопластинках за счёт заполнения высокоэнергетических состояний, которые в дальнейшем каскадным образом релаксируют до нижнего экситонного состояния с их последующей излучательной рекомбинацией.

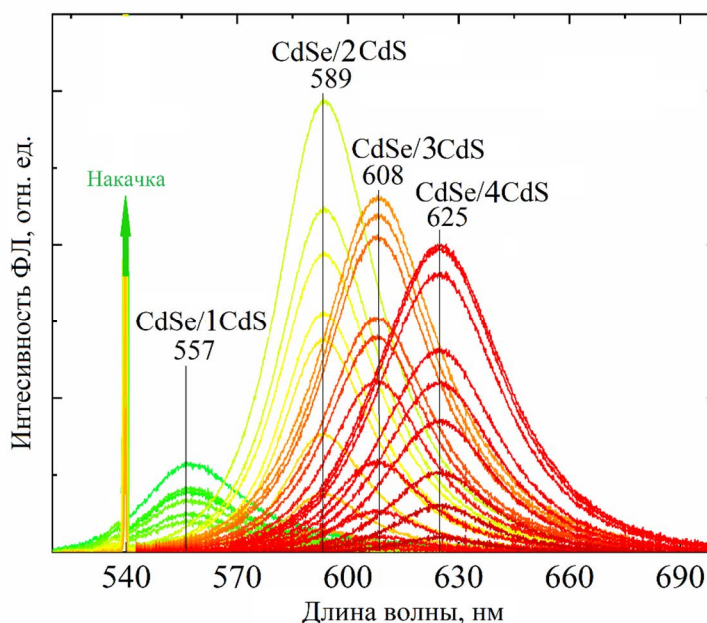


Рисунок 3.23 – спектры ФЛ коллоидных растворов нанопластинок CdSe/CdS при интенсивности накачки в диапазоне от  $0,2 \text{ МВт}/\text{см}^2$  до  $8,6 \text{ МВт}/\text{см}^2$  [468]

Дополнительно была проанализирована зависимость полуширины спектра ФЛ от интенсивности накачки (Рисунок 3.24 б). Было установлено, что нанопластинки с одним монослоем оболочки CdSe/1CdS имеют наибольшее значение полуширины спектра ФЛ (127 мЭВ), и данное значение остаётся неизменным в пределах измеренного диапазона интенсивностей накачки. При этом полуширина спектра ФЛ нанопластинок с 2, 3 и 4 монослоями оболочки CdS увеличивается с ростом интенсивности возбуждения, но даже при максимальных интенсивностях накачки не превосходит полуширину ФЛ коллоидного раствора нанопластинок CdSe/1CdS. Было измерено значение роста полуширины спектров ФЛ образцов CdSe/2CdS, CdSe/3CdS и CdSe/4CdS – 7 нм (25 мЭВ), 10 нм (34 мЭВ) и 13 нм (37 мЭВ), соответственно. Увеличение полуширины может быть связано с эффектом заполнения

фазового пространства экситонов (Рисунок 3.20 и Рисунок 3.22), экситон-экситонным взаимодействием, а также может быть связано с локализацией и рассеянием экситонов на дефектах. Вклад локализации и рассеяния экситонов на дефектах может на порядок превышать вклад, связанный с взаимодействием экситонов с фононами. Экспериментально обнаруженные для нанопластинок CdSe с одним монослоем оболочкой CdS существенно больший Стоков сдвиг, более низкая интенсивность ФЛ (Рисунок 3.23), линейная зависимость интенсивности ФЛ от интенсивности накачки, а также большая по сравнению с другими образцами полуширина спектра ФЛ (Рисунок 3.24) могут свидетельствовать о значительном вкладе в оптические свойства нанопластинок состояний «ловушек», связанных с поверхностными дефектами.

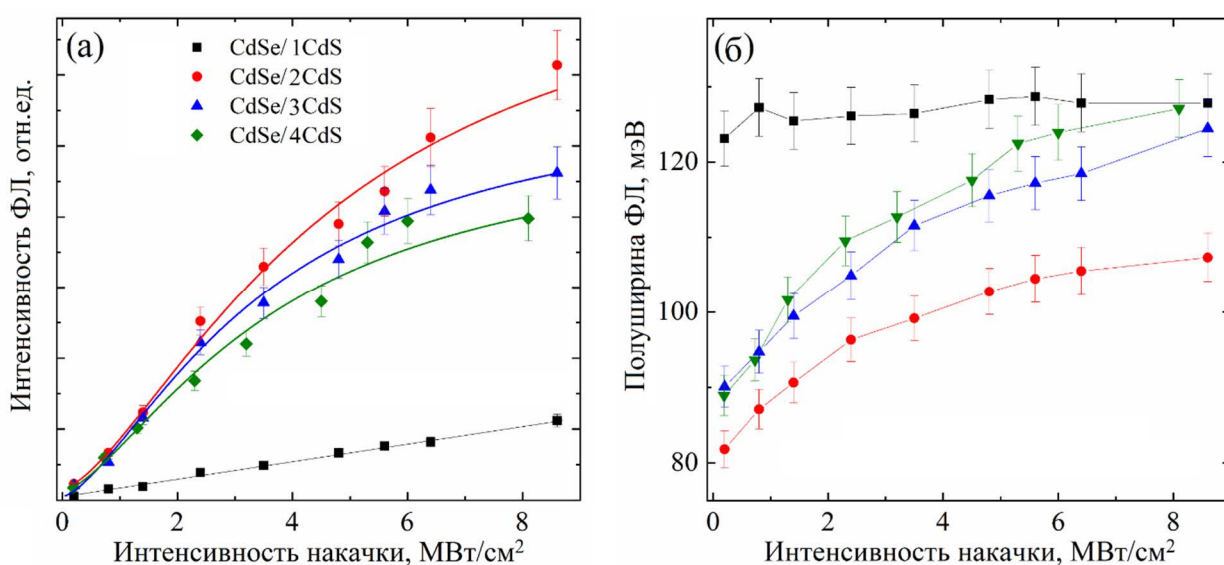


Рисунок 3.24 – зависимость интенсивности (а) и полуширины (б) ФЛ коллоидных растворов нанопластинок CdSe/CdS от интенсивности накачки [468]

Увеличение толщины оболочки до 2, 3 и 4 монослоев может существенно снизить количество поверхностных дефектов (на границе двух материалов). Кроме этого, при росте оболочки увеличивается расстояние, которое должны преодолеть носители заряда, чтобы достичь поверхности нанопластинок, что приводит к сужению пиков ФЛ и увеличению их интенсивности. Оптические свойства гетероструктурных нанопластинок CdSe с одним монослоем оболочки CdS или ZnS обычно характеризуются относительно широкими спектрами ФЛ и низким квантовым выходом [177]. При коллоидном росте оболочки может не полностью формироваться монослой CdS, и не полностью выполнять роль стабилизатора/оболочки, которая требуется для пассивации оборванных связей на поверхности нанопластинок. Это может приводить к низкой интенсивности излучения и

уширения полосы ФЛ за счёт взаимодействия экситонов с поверхностными дефектами. Вдвое меньшая амплитуда максимумов в спектрах дифференциального пропускания, измеренная в коллоидном растворе нанопластинок CdSe/1CdS, по сравнению с другими образцами (Рисунок 3.20), также может подтверждать данное предположение. Стоит отметить, что коллоидный раствор нанопластинок с двумя монослоями оболочки (CdSe/2CdS) характеризуется наилучшими фотолюминесцентными свойствами среди исследуемых четырёх образцов, которые, вероятно, могут объясняться наименьшей концентрацией дефектов.

### *3.4.5 Расчёт концентрации электронов и экситонов в нанопластинках при учёте экситон-экситонного взаимодействия*

Для выявления вклада эффекта заполнения фазового пространства при нелинейном уменьшении поглощения в коллоидном растворе нанопластинок с ростом интенсивности возбуждения было оценено количество экситонов, приходящееся на каждую нанопластинку, соответствующее концентрации насыщения. Учитывая площадь нанопластинок и параметр насыщения [239]:

$$N_S = \frac{7}{32} \frac{1}{\pi a_{2D}^2}, \quad (3.20)$$

где  $a_{2D} = 30 \text{ \AA}$  – боровский радиус экситона в нанопластинке CdSe [98], было оценено количество экситонов на каждую нанопластинку, соответствующее измеренным особенностям эффекта насыщения поглощения при заполнения фазового пространства экситонов:

$$\eta = S_{NPL} N_S \approx 20, \quad (3.21)$$

где  $S_{NPL} \approx 3000 \text{ нм}^2$  - предполагаемая средняя площадь нанопластинок.

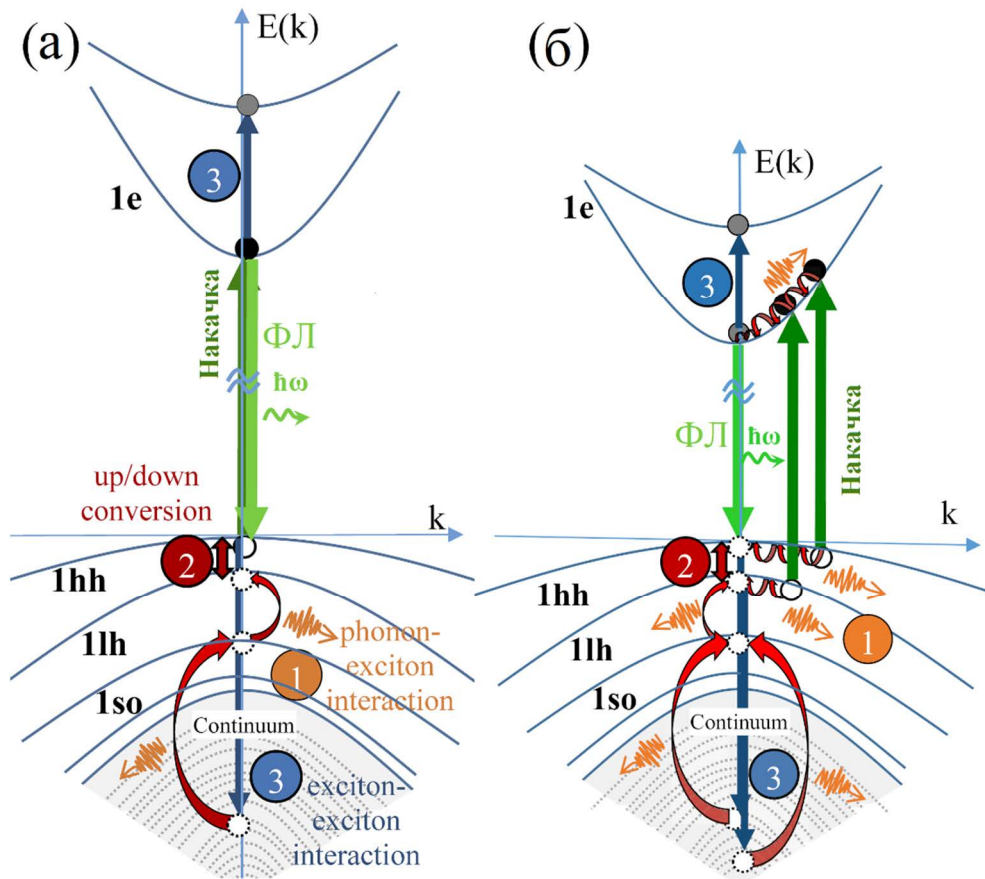
Для понимания процессов насыщения и релаксации необходимо учитывать механизм релаксации возбуждённых носителей. Релаксация как резонансно, так и нерезонансно возбуждённых экситонов в нанопластинках (рисунок 3.25) включает в себя следующие процессы: излучательную рекомбинацию с участием экситонов, связанных с тяжёлыми дырками (светло-зелёная стрелка на рисунке 3.25); процессы дефазировки экситонов, происходящие при взаимодействии экситонов с акустическими и оптическими фононами (круг 1 на рисунке 3.25); обмен энергией между лёгкими и тяжёлыми экситонами (круг 2 на рисунке 3.25), который ранее обсуждался в разделе 3.2 при стационарном режиме возбуждения экситонов [465] и будет рассмотрен для случая нестационарного возбуждения в Разделе 3.5. [497] В нанопластинках CdSe [133] и КТ CdSe [498] релаксация возбуждённых

экситонов до основного состояния, характеризующее минимальной энергией, осуществляется с субпикосекундным временем, что на несколько порядков меньше длительности наносекундных импульсов накачки.

Выявленное уменьшение поглощения экситонных переходов, связанными со спин-орбитально отщеплённой дырочной подзоной и второй подзоной тяжёлых дырок, можно объяснить процессами экситон-экситонного взаимодействия (круг 3 на рисунке 3.25) и последующей быстрой пикосекундной релаксацией электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне [138]. Экситон-экситонное взаимодействие влечёт ускоренную релаксацию и приводит к появлению электронно-дырочной плазмы в нанопластинках. Характерное время релаксации при экситон-экситонном взаимодействии составляет около 10 пс [137], что значительно меньше длительности импульсов накачки. Пропускание коллоидных растворов нанопластинок значительно возрастает в случае интенсивности накачки, приводящей к заполнению фазового пространства экситонов (количество экситонов в среднем на каждую нанопластинку достигает значения  $N_S$ ) – вклад экситон-экситонного взаимодействия возрастает [467, 468, 477]. В современной литературе процесс экситон-экситонного взаимодействия в нанопластинках часто называют иначе – двухэкситонная (бимолекулярная) Оже-рекомбинация [92, 137]. В работе [92] сообщается, что скорость Оже-рекомбинации биэкситонов в нанопластинках более чем на порядок меньше, чем в КТ и наностержнях, характеризующихся равным объёмом, что имеет определяющее значение для применения в лазерах, светодиодах и фотопроводимости.

На рисунке 3.25а показаны особенности резонансных процессов возбуждения экситонных переходов  $1hh - 1e$ , реализуемых в нанопластинках CdSe/1CdS при воздействии излучением второй гармоники *Nd:YAP*-лазера (540 нм). В нанопластинках CdSe/2CdS дополнительно к резонансному возбуждению перехода  $1lh - 1e$  возбуждается экситонный переход  $1hh - 1e$  с соответствующей отстройкой квазиимпульса от точки Г. В нанопластинках CdSe/3CdS и CdSe/4CdS осуществляется нерезонансное возбуждение экситонных переходов  $1hh - 1e$  и  $1lh - 1e$  с различными значениями отстройки квазиимпульса от точки Г (рисунке 3.25б). Отстройка по квазиимпульсу в случае стационарного возбуждения экситона незначительно влияет на их динамику, так как время дефазировки свободных носителей, вызванной взаимодействием с фононами, и время связывания электронов и дырок в экситоны не превышает нескольких пикосекунд. Для корректного сравнения интенсивности ФЛ (Рисунок 3.23) и модуляции пропускания (Рисунок 3.20) концентрацию исследуемых образцов коллоидных растворов нанопластинок выбирали таким образом, чтобы пропускание на длине волны второй гармоники было приблизительно

одинаковым для каждого из них. Было обнаружено, что для рассматриваемой отстройки длины волны возбуждения от экситонных переходов интенсивность ФЛ и модуляция пропускания существенно различаются только для нанопластинок CdSe/1CdS от остальных трёх образцов. Это связано с наибольшим количеством дефектов для образцов нанопластинок CdSe/1CdS (см Раздел 3.4.4). Однако в нанопластинках CdSe/1CdS проявляются те же особенности, что и в других образцах, такие как одновременное просветление экситонных переходов, характеризующихся более высокой энергией по сравнению с энергией возбуждающих фотонов. Это может указывать на единый характер процессов, ответственных за динамику возбуждения экситонов.



Цифрой 1 обозначены процессы дефазировки экситонов, вызванные взаимодействием с фононами; цифрой 2 обозначен обмен энергией между состояниями лёгких и тяжёлых экситонов; цифрой 3 обозначен процесс экситон-экситонного взаимодействия с образованием свободных электронов и дырок; красные стрелки обозначают термализацию носителей в зонах с участием фононов

Рисунок 3.25 – энергетическая схема для резонансного (а) и нерезонансного (б) возбуждения и релаксации экситонов в нанопластинках CdSe/CdS [468]

Для анализа рекомбинации и взаимодействия экситонов в коллоидных нанопластинках при высоких плотностях возбуждения были рассмотрены кинетические уравнения, описывающие экситон-экситонное и экситон-электронное взаимодействие [467]. При комнатной температуре скорость генерации экситонов отличается от скорости генерации электронно-дырочных пар  $G(t)$ . Кинетические уравнения для концентраций электронов ( $N_{el}$ ) и экситонов ( $N_{exc}$ ):

$$\frac{dN_{exc}}{dt} = \gamma_{exc} N_{el}^2 - \frac{N_{exc}}{\tau_{exc}} - \alpha N_{exc}^2, \quad (3.22)$$

$$\frac{dN_{el}}{dt} = G(t) - (\gamma_{el} + \gamma_{exc}) N_{el}^2 - \frac{N_{el}}{\tau_{el}} + \frac{1}{2} \alpha N_{el}^2, \quad (3.23)$$

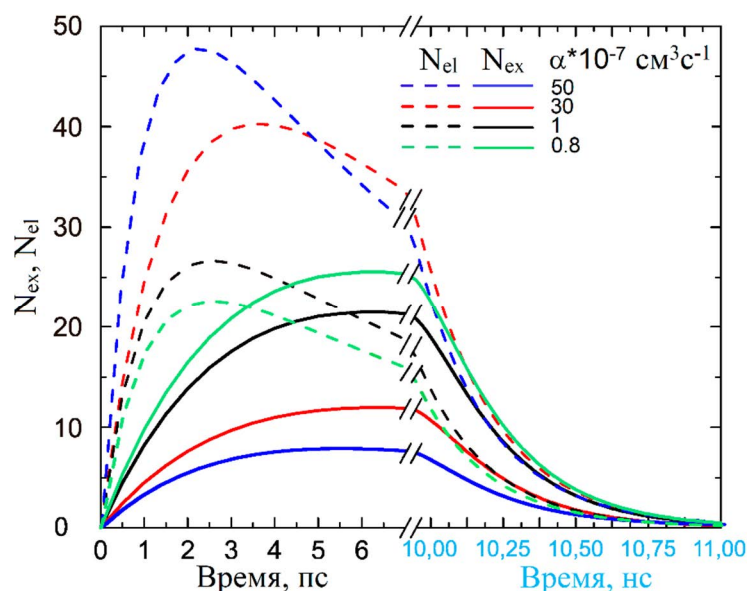
где, параметры  $\tau_{exc}$  и  $\tau_{el}$  характеризуют время распада экситонов, и время релаксации электронов, соответственно.  $\gamma_{el}$  описывает прямую рекомбинацию электронов,  $\gamma_{exc}$  относится к рекомбинации экситонов и  $\alpha$  является константой, характеризующей процессы экситон-экситонного взаимодействия. Функция  $G(t)$  описывает возбуждающий лазерный импульс с гауссовым распределением интенсивности:

$$G(t) = \frac{N_{phot}}{\tau_{las}\sqrt{2\pi}} \exp\left\{-\frac{t^2}{\tau_{las}^2}\right\}. \quad (3.24)$$

Длительность импульса составляла около  $\tau = 10^{-8}$  с и амплитуда  $10^{28}$  см<sup>-3</sup> с<sup>-1</sup>, которая соответствует экспериментальным условиям:  $N_{phot} = 10^3$  – число возбуждающих фотонов на каждую нанопластинку. Для оценки константы экситон-экситонного взаимодействия  $\alpha$  были использованы значения от  $8 * 10^{-8}$  см<sup>3</sup> с<sup>-1</sup> до  $5 * 10^{-6}$  см<sup>3</sup> с<sup>-1</sup>. Время релаксации электронов находится в диапазоне от значений порядка от  $10^{-10}$  с [136] до  $10^{-12}$  с [138]. Ввиду квантово-размерного эффекта и диэлектрического усиления экситонов квазидвухмерные квантовые ямы CdSe отличаются от объёмных полупроводников значительно более высоким значением энергии связи экситона (более 150 мэВ по сравнению с 25 мэВ в объёмном кристалле полупроводника CdSe), превышающем  $kT$  при 300 К, что приводит к увеличению времени жизни экситона. Время излучательной рекомбинации экситонов в нанопластинках  $\tau_{exc}$  изменяется в пределах значений от  $10^{-10}$  с [82, 133] до  $10^{-9}$  с [17, 73, 90-92]. Изменение  $\gamma_{exc}$  оценивалось в пределах от  $\gamma_{exc} = 0.1(\gamma_{exc} + \gamma_{el})$  до  $\gamma_{exc} = (\gamma_{exc} + \gamma_{el})$ . Данные значения взяты аналогично значениям для объёмных кристаллов CdSe [467], поскольку они являются двумя ограничивающими случаями, описывающими рекомбинацию как практически без участия экситонов, так и только посредством экситонов. Верхний предел соответствует случаю рекомбинации только через экситонные состояния. Коэффициент  $\gamma_{exc}$  принимался равным от  $10^{-7}$  см<sup>3</sup> с<sup>-1</sup> до  $10^{-5}$  см<sup>3</sup> с<sup>-1</sup>. Результаты моделирования и расчётные параметры в среднем на каждую нанопластинку представлены на рисунке 3.26.

Разрыв на рисунке разделяет стадию начального роста концентрации электронов и экситонов непосредственно после начала воздействия лазерного импульса на нанопластинки и стадию релаксации после выключения лазерного импульса.

Изменение концентрации электронов и экситонов характеризуется следующими особенностями. Максимум концентрации экситонов сдвинут во времени относительно концентрации электронов. Электроны и дырки связываются в экситоны непосредственно после того, как лазерный импульс возбуждает их в коллоидных нанопластинках. Как видно из расчётов (Рисунок 3.26), с увеличением силы экситон-экситонного взаимодействия количество свободных электронов в нанопластинках сильно увеличивается, в то время как число экситонов уменьшается. Таким образом, в зависимости от темпа экситон-экситонного взаимодействия в системе могут доминировать как свободные носители (красные и синие пунктирные кривые на рисунке 3.26), так и экситоны (чёрные и зелёные сплошные кривые на рисунке 3.26).



Коэффициент экситон-экситонного взаимодействия  $\alpha$ :  $0.8 \cdot 10^{-7} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$  (зелёный),  $10^{-7} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$  (чёрный),  $30 \cdot 10^{-7} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$  (красный) и  $50 \cdot 10^{-7} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$  (синий); для расчёта использовались следующие параметры:  $N_{phot} = 10^3$  на нанопластинку,  $\tau_{el} = 3 \cdot 10^{-11} \text{ с}$ ,  $\tau_{exc} = 5 \cdot 10^{-10} \text{ с}$ ,  $\gamma_{exc} + \gamma_{el} = 10^{-7} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$ ; разрыв разделяет стадию начального роста концентрации электронов и экситонов непосредственно после начала воздействия лазерного импульса и стадию релаксации после выключения лазерного импульса

Рисунок 3.26 – эволюция концентрации электронов (пунктирные кривые) и экситонов (сплошные кривые) в нанопластинках в присутствии экситон-экситонного взаимодействия

Увеличение интенсивности импульсов лазера приводит к росту экситон-экситонного взаимодействия. Это приводит к росту числа экситонов в каждой нанопластинке. Было оценено количество экситонов, приходящихся на каждую нанопластинку в зависимости от интенсивности возбуждения. Было установлено, что количество возбуждённых экситонов в одной нанопластинке составляет около 1000 при интенсивности возбуждающих импульсов около  $10 \text{ MW/cm}^2$ . При стационарном возбуждении экситонов (время возбуждения около 10 нс значительно превышает время релаксации экситонов около 1 нс) удобно рассматривать количество возбуждённых экситонов в одной нанопластинке в интервале времени 1 нс. Таким образом, возбуждается около 100 экситонов в одной нанопластинке в течение 1 нс при интенсивности лазерных импульсов около  $10 \text{ MW/cm}^2$ . Однако, ввиду заполнения фазового пространства экситонов поглощение коллоидного раствора нанопластинок уменьшается и насыщается. Интенсивность насыщения может быть определена по экспериментальным данным (рисунок 3.22) и составляет примерно  $2 \text{ MW/cm}^2$ , что соответствует примерно 20 экситонам в каждой нанопластинке в интервале времени 1 нс. Рассчитанная динамика экситонов в нанопластинках характеризуется наличием насыщения (сплошные кривые), при этом максимальное количество экситонов на нанопластинку уменьшается по мере увеличения значения константы экситон-экситонного взаимодействия. Таким образом, сравнивая вычисленные кривые с экспериментальными данными, была оценена величина константы экситон-экситонного взаимодействия  $\alpha$ , которая для изучаемых прямоугольных нанопластинок составила значение около  $\alpha = 10^{-7} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ . Для данного значения константы экситон-экситонного взаимодействия максимально возможное количество экситонов на нанопластинку составляет около 20. Тот факт, что пропускание насыщается, но не достигает значений, близких к единице (рисунок 3.19), может указывать на высокое влияние экситон-экситонного взаимодействия, которое опустошает нижнее экситонное состояние  $1hh - 1e$ .



### 3.5 Насыщение экситонного поглощения в нанопластинках CdSe/CdS при их нестационарном возбуждении

В данном разделе исследовано нелинейное поглощение коллоидных нанопластинок селенида кадмия CdSe с оболочкой из сульфида кадмия CdS при однофотонном нестационарном возбуждении экситонов. Варьируя количество монослоёв оболочки CdS нанопластинок CdSe, было реализовано помимо нерезонансного возбуждения экситонов резонансное возбуждение экситонов, связанных как с тяжёлыми, так и лёгкими дырками. Определены величины интенсивностей насыщения поглощения коллоидных растворов нанопластинок CdSe при заполнении фазового пространства экситонов, в зависимости от толщины оболочки CdS [466, 497]. При интенсивности накачки, превышающей интенсивность насыщения в 3 раза, наблюдалось увеличение поглощения, что может свидетельствовать о росте экситон-экситонного взаимодействия, а также о процессе передачи энергии от тяжёлых экситонов лёгким экситонам.

#### 3.5.1 Экспериментальные образцы коллоидных нанопластинок

В данном исследовании использовались выращенные коллоидным методом нанопластинки CdSe, описанные в разделе 3.4.1, с одним, двумя и тремя монослоями оболочки CdS. ПЭМ-изображения исследуемых нанопластинок представлены на Рисунке 3.17 (а, б, в). Спектры линейного поглощения образцов гетероструктур с одним (CdSe/1CdS), двумя (CdSe/2CdS) и тремя (CdSe/3CdS) монослоями оболочки представлены на Рис. 3.27.

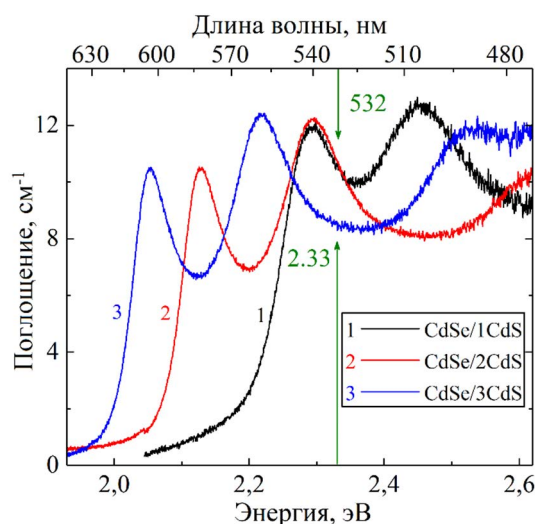


Рисунок 3.27 – спектры поглощения коллоидных растворов нанопластинок CdSe/CdS с одной, двумя и тремя монослоями оболочки (зелёными стрелками указана энергия и соответствующая ей длина волны фотона второй гармоники  $Nd^{3+}:YAG$  лазера) [497]

Длина волны поглощения, соответствующая экситонному переходу  $1hh - 1e$  составляла 540 нм, 582 нм и 603 нм, соответственно. Концентрация нанопластинок в растворе N-метилформамида  $n \sim 10^{15}$ . Измерения проводились при комнатной температуре.

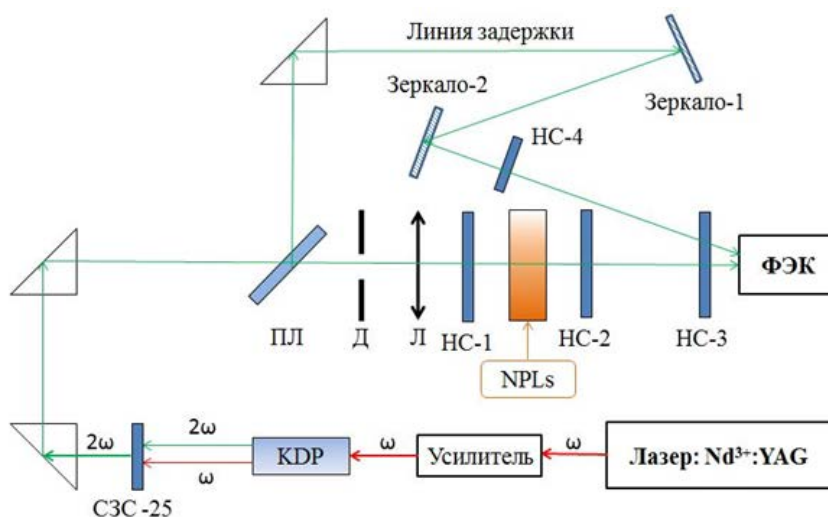
### *3.5.2 Метод измерения нелинейного поглощения при нестационарном возбуждении экситонов*

Возбуждение экситонных переходов в нанопластинках (коллоидный раствор) производилось второй гармоникой  $Nd^{3+}:YAG$  лазера с пассивной синхронизацией мод (длина волны  $\lambda=532$  нм). Было реализовано резонансное возбуждение экситонного перехода  $1hh - 1e$  в нанопластинках CdSe/1CdS и экситонного перехода из подзоны лёгких дырок в подзону проводимости ( $1lh - 1e$ ) в нанопластинках CdSe/2CdS; возбуждение нанопластинок CdSe/3CdS осуществлялось в коротковолновый край экситонного перехода  $1lh - 1e$  [497] (Рисунок 3.27). Излучение лазера представляло собой цуг ультракоротких импульсов с аксиальным периодом между импульсами 7 нс, соответствующему полному проходу резонатора светом. Длительность импульсов составляла около 35 пс, которая была измерена стрик-камерой Hamamatsu C979. В одном цуге содержалось около 15-20 импульсов разной интенсивности, огибающая которых соответствовала огибающей интенсивности лампы вспышки, превосходящей порог усиления. Учитывая, что время излучательной рекомбинации экситонов в исследуемых нанопластинках при комнатной температуре около 0,5-2 нс [73, 90, 133] более чем на порядок превосходит длительности лазерных импульсов, осуществлялось нестационарное возбуждение экситонов.

Экспериментальная установка по измерению пропускания коллоидных растворов нанопластинок в зависимости от интенсивности возбуждающих импульсов, схема которой представлена на Рисунке 3.28, была организована следующим образом. Излучение  $Nd^{3+}:YAG$ -лазера ( $\lambda = 1064$  нм) усиливалось, после чего частота излучения удваивалась, проходя через кристалл удвоения частоты (KDP). Излучение лазера на основной частоте отрезалось светофильтром СЗС-25. Таким образом, для возбуждения образцов использовалась только вторая гармоника лазера ( $\lambda = 532$  нм). Излучение второй гармоники с помощью прямоугольных призм направлялось на светоделительную пластинку, отводящую 10% мощности излучения на линию задержки, состоящую из системы зеркал. Прошедшие 90% излучения использовались для возбуждения исследуемых образцов коллоидных нанопластинок. Схема эксперимента позволяла одновременно измерять как падающие, так и прошедшие через образец цуги пикосекундных импульсов. Излучение высокой

интенсивности, используемое для возбуждения образцов, проходило через диафрагму диаметром 2 мм и фокусировалось на образце ( $f=180$  мм).

Нейтральные светофильтры (НС-а,б,в,г на Рисунке 3.28) с различными коэффициентами пропускания от 8% до 70% использовались в экспериментальной схеме для изменения энергии цугов импульсов, тем самым в более широком диапазоне варьировалась интенсивность отдельных пикосекундных импульсов. Кроме этого, в связи с тем, что в используемом лазере длительность импульсов в начале цуга может существенно отличаться от длительности импульсов во второй половине цуга, для измерений использовались только импульсы первой половины цуга. Для увеличения энергии возбуждающих цугов импульсов фильтры последовательно переставлялись из положения НС-б в положение НС-а. Нейтральные фильтры НС-в и НС-г подбирались таким образом, чтобы достигнуть оптимального соотношения амплитуд падающих и прошедших цугов импульсов для их одновременной регистрации на развертке осциллографа. Одна из экспериментальных осциллограмм представлена на рисунке 3.29, на которой одновременно измерено два цуга лазерных импульсов: прошедший через образец и падающий на образец, задержанный относительно прошедшего на 3 нс (Рисунок 3.29). Регистрация цугов импульсов производилась фотоэлектронным умножителем (ФЭК-19), совмещённым с осциллографом С7-19. Временное разрешение приёмного оборудования составляло 1 нс.



KDP – кристалл удвоения частоты, СЗС-25 – светофильтр, ПЛ – плоскопараллельная пластинка, Д – диафрагма, Л – линза, НС-а,б,в,г – нейтральные светофильтры, NPLs – 1-мм кювета с коллоидным раствором нанопластинок, ФЭК – фотоумножитель С7-19

Рисунок 3.28 – схема установки для измерения зависимости пропускания коллоидных растворов нанопластинок от интенсивности возбуждающего излучения

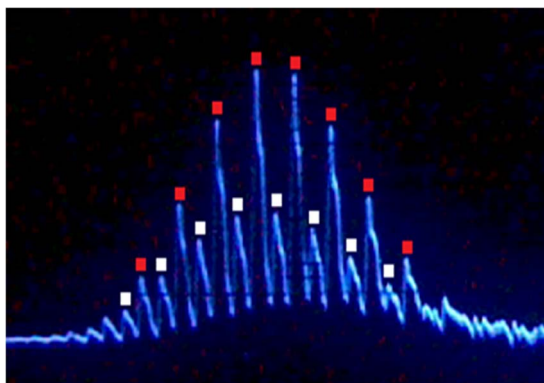


Рисунок 3.29 – оциллограммы прошедшего через коллоидный раствор нанопластинок цуга лазерных импульсов (белые квадраты) и падающего цуга, задержанного на 3 нс относительно прошедшего

Оциллограммы цугов оцифровывались и определялись относительные амплитуды импульсов цугов ( $Y_i^{in}$  – амплитуда падающих импульсов,  $Y_i^{out}$  – амплитуда прошедших импульсов). Пропускание отдельных импульсов определялось из отношения  $T = \frac{Y_i^{out}}{Y_i^{in}}$ . Зная энергию падающего цуга импульсов, измеренную измерителем энергии лазерного излучения ОРНІR, значения пропускания фильтров, длительность импульсов и диаметр сфокусированного лазерного пятна рассчитывались интенсивности одиночных импульсов, падающих и прошедших. Для исключения влияния эффекта фотозатемнения [12, 22, 499] измерения пропускания коллоидных растворов нанопластинок проводилось с увеличением и уменьшением энергии возбуждающих цугов импульсов.

### 3.5.3 Экспериментальные результаты и их обсуждение

Зависимость поглощения от интенсивности накачки коллоидного раствора нанопластинок CdSe/1CdS представлена на Рисунке 3.30а. Для интерпретации результатов нелинейного поглощения была использована энергетическая схема кинетики экситонов в нанопластинках (Рисунок 3.30б). Возбуждение коллоидного раствора нанопластинок CdSe/1CdS производилось второй гармоникой  $Nd^{3+}:YAG$  лазера (тёмно-зелёная стрелка на Рисунке 3.30б,  $\lambda=532$  нм) в резонанс однородно-уширенной линии экситонного поглощения, связанного с тяжёлыми дырками. Однородное уширение в нанопластинках связано с взаимодействием экситонов с акустическими и оптическими фононами [482, 500-503]. ФЛ с участием экситона, связанного с тяжёлой дыркой, обозначена светло-зелёной стрелкой (Рисунок 3.30б). Процесс дефазировки экситонов протекает при их взаимодействии с

оптическими и акустическими фононами, в результате чего избыточная энергия экситона передается фононам (цифра 1 на Рисунке 3.30б). Данный процесс дефазировки (остывания) экситонов в состоянии, соответствующее  $\Gamma$  точке зоны Бриллюэна [496], характеризуется субпикосекундной длительностью [133, 138]. Время дефазировки экситонов существенно меньше длительности лазерных импульсов. Таким образом, пикосекундные лазерные импульсы не успевают за изменением отстройки экситонов по квазиимпульсу от  $\Gamma$ -точки зоны Бриллюэна [497]. Для процесса дефазировки экситонов возбуждение является стационарным, в результате чего устанавливается равновесное распределение экситонов, характеризующееся некоторой величиной квазиимпульса. При воздействии на коллоидную нанопластинку CdSe/1CdS излучением с энергией фотона, равной энергии экситонного перехода  $1hh - 1e$ , образуется экситон с энергией связи более 200 мэВ. С увеличением интенсивности возбуждения количество экситонов в каждой нанопластинке возрастает, что приводит к заполнению фазового пространства экситонов и уменьшению поглощения коллоидного раствора нанопластинок. Концентрация экситонов, при которой происходит насыщение поглощения, определяется параметром насыщения  $N_S$  (плотность или концентрация насыщения), рассчитываемый по формуле (3.20) [239].

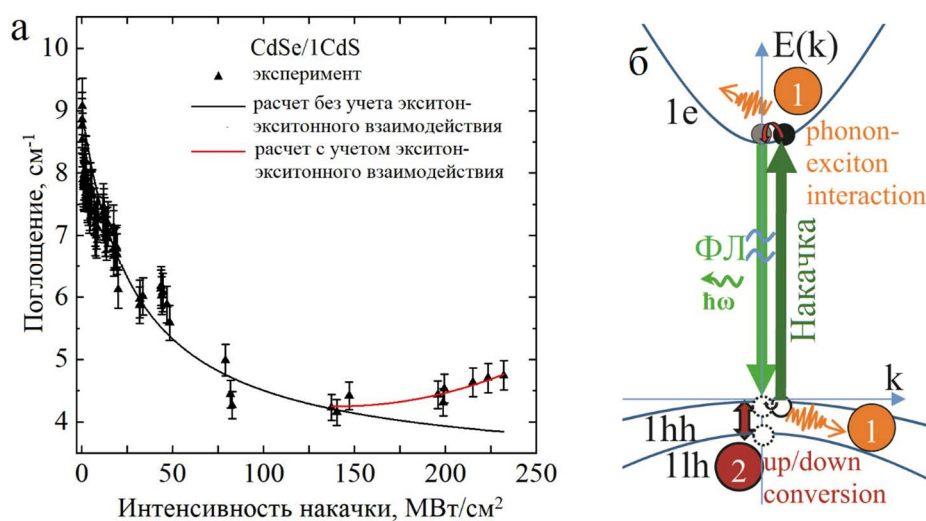


Рисунок 3.30 – а) зависимость поглощения коллоидного раствора нанопластинок CdSe/1CdS от интенсивности возбуждающих импульсов (чёрные треугольники – эксперимент, чёрная и красная линии – расчёт при учёте и без учёта экситон-экситонного взаимодействия, соответственно); б) схема возбуждения и релаксации экситонов в нанопластинках CdSe/1CdS (цифрой 1 обозначен процесс дефазировки экситонов с участием фононов, цифрой 2 обозначен процесс обмена энергией между экситонами, связанными с тяжёлыми и лёгкими дырками) [497]

Для определения вклада эффекта заполнения фазового пространства в возникновение нелинейного уменьшения поглощения с увеличением интенсивности возбуждения было оценено число экситонов в каждой нанопластинке, соответствующее концентрации насыщения [497]. Увеличение электронно-дырочной кулоновской связи за счёт эффекта размерного квантования и диэлектрического усиления экситонов [104, 473] уменьшает радиус двумерного экситона примерно вдвое по сравнению с радиусом экситона в объёмном полупроводнике, что было показано экспериментально и теоретически в одномерных [106, 107, 504] и двумерных полупроводниковых нанокристаллах CdSe [73, 505-507]. Радиус экситона в объёмном CdSe составляет 56 Å [16, 24], радиус  $a_{2D}$  двумерного экситона в нанопластинках CdSe составляет около 30 Å [92]. Учитывая поперечные размеры нанопластинок, равные 25×100нм, количество экситонов в единичной нанопластинке, соответствующее концентрации насыщения, принимает значение:  $\eta = S_{NPL}N_S \approx 20$ , где  $S_{NPL}$  – площадь нанопластинки.

Далее была оценена интенсивность лазерного импульса, необходимая для достижения плотности насыщения  $N_S$  объёма коллоидного раствора с концентрацией нанопластинок  $n \sim 10^{15}$ , ограниченного геометрическими размерами лазерного луча  $S_{las}$ :

$$I_S = \frac{\eta \cdot \hbar \omega_{pump} \cdot n \cdot l}{\tau_{las}(1-T_0)} \approx 35 \text{ МВт/см}^2, \quad (3.25)$$

где  $l=0,1 \text{ см}$  – толщина оптического пути кюветы с коллоидным раствором нанопластинок,  $T_0 \approx 0,4$  – линейное пропускание образца,  $\tau_{las} \approx 35 \text{ пс}$  – длительность лазерных импульсов,  $\hbar \omega_{pump}$  – энергия фотона накачки.

В расчётах было учтено количество нанопластинок в возбуждаемом объёме и количество фотонов, поглощённых нанопластинками в коллоидном растворе, соответственно:

$$N_{NPL} = n S_{las} l, \quad (3.26)$$

$$N_{ph} = \frac{W(1-T_0)}{\hbar \omega_{pump}}, \quad (3.27)$$

где  $W = I_S \tau_{las} S_{las}$  – энергия наносекундного импульса накачки.

С другой стороны, измеренная зависимость нелинейного поглощения лазерных импульсов при однофотонном нестационарном возбуждении экситонов в нанопластинках может быть количественно описана с использованием скоростного уравнения [10]:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{\alpha_0 I}{\hbar \omega_{pump}} - \frac{N}{\tau_{ex}}, \quad (3.28)$$

где  $\alpha_0$  – коэффициент поглощения на длине волны накачки,  $\tau_{ex}$  – время излучательной рекомбинации экситона,  $I$  – поток фотонов. Из экспериментальных данных параметр насыщения определяется с помощью простой модели, следующим выражением [10]:

$$\alpha(N) = \frac{\alpha_0}{1+N/N_S}. \quad (3.29)$$

Сравнивая экспериментальные результаты с расчётом для конечного определения интенсивности насыщения необходимо использовать полуэмпирическую зависимость насыщения [241]:

$$\alpha(I) = \frac{\alpha_0 - \alpha_1}{1+I/I_S} + \alpha_1, \quad (3.30)$$

где,  $\alpha_1$  – коэффициент поглощения при  $I \gg I_S$ , который соответствует не насыщаемому значению поглощения ввиду включения быстрых процессов релаксации при высокой интенсивности возбуждения, ограничивающих возможность полного просветления образца. Используя данную формулу, были аппроксимированы экспериментальные данные (чёрная линия, Рисунок 3.30а,) и было найдено значение интенсивности насыщения  $I_S = 32 \pm 5$  МВт/см<sup>2</sup> раствора нанопластинок CdSe/1CdS, которое согласуется со значением, рассчитанным по формуле (3.25), в пределах экспериментальной погрешности. Соответствие экспериментальных результатов с расчётами указывает на доминирующую роль эффекта заполнения фазового пространства экситонов при нелинейном изменении (уменьшении) поглощения коллоидного раствора нанопластинок при увеличении интенсивности возбуждающих импульсов. Важно отметить, что значения насыщения поглощения при заполнении фазового пространства экситонов более чем на порядок отличаются для случаев стационарного возбуждения (1÷2 МВт/см<sup>2</sup>) и нестационарного возбуждения (более 30 МВт/см<sup>2</sup>). Если при стационарном процессе возбуждения устанавливается равновесное распределение между рождением и релаксацией экситонов для определённой интенсивности возбуждения, то при нестационарном возбуждении, когда длительность лазерного импульса существенно меньше характерных времён релаксации, насыщение определяется долей фотонов на переднем фронте импульса, которые обеспечивают концентрацию насыщения в нанопластинках, так что для последующих фотонов лазерного импульса, раствор нанопластинок становится просветлённым.

При увеличении интенсивности возбуждения коллоидного раствора нанопластинок CdSe/1CdS до значений, при которых концентрация экситонов значительно превышает концентрацию насыщения  $N_S$ , было обнаружено, что поглощение начинает увеличиваться при интенсивности более 150 МВт/см<sup>2</sup> (рисунок 3.30а, красная линия). При указанных интенсивностях нестационарного возбуждения экситонов существенную роль приобретает

экситон-экситонное взаимодействие [467], ранее описанное в разделе 3.4 для стационарного режима возбуждения. Как упоминалось ранее данный процесс в нанопластинках в некоторых работах называют двух-экситонной Оже-рекомбинацией [137] или бимолекулярной Оже-рекомбинацией [92]. Результатом взаимодействия экситонов становится их ускоренная релаксация и образование электронно-дырочной плазмы. Характерные времена релаксации при экситон-экситонном взаимодействии в нанопластинках CdSe составляют около 10 пс, [137]. Поэтому данный процесс при высокой интенсивности возбуждения начинает вносить заметный вклад в динамику экситонов в нанопластинках.

Кроме этого, обнаруженное увеличение поглощения, может быть объяснено возрастающей вероятностью процесса передачи энергии «вверх» от экситонов, связанных с тяжёлыми дырками, экситонам, связанным с лёгкими дырками (обозначено цифрой 2 на Рисунке 3.30б). Влияние обмена энергией между экситонами, связанными с лёгкими и тяжёлыми дырками, на нелинейное поглощение коллоидных растворов нанопластинок CdSe/CdS было экспериментально обнаружено и изучено методом накачки и зондирования при стационарном возбуждении [465, 466]. Времена обмена энергией между экситонами сравнимы с длительностью пикосекундных возбуждающих импульсов.

Зависимость поглощения от интенсивности накачки была измерена для коллоидных растворов нанопластинок CdSe/2CdS и CdSe/3CdS (Рисунок 3.31а), возбуждаемых в резонанс и в коротковолновый край экситонного перехода  $1lh - 1e$ , соответственно (Рисунок 3.27). Схема возбуждения и релаксации экситонов в нанопластинках CdSe/2CdS и CdSe/3CdS представлена на Рисунке 3.31б (обозначения соответствуют Рисунку 3.30б). Для образцов CdSe/2CdS и CdSe/3CdS при аппроксимации экспериментальных данных с помощью формулы (3.30) были получены значения интенсивности насыщения  $I_S = 50 \pm 7$  МВт/см<sup>2</sup> и  $I_S = 100 \pm 10$  МВт/см<sup>2</sup> [497], соответственно (Рисунок 3.31а).

Установленные значения интенсивностей насыщения для коллоидных растворов нанопластинок CdSe/2CdS и CdSe/3CdS больше значения  $I_S$ , чем в коллоидном растворе нанопластинок CdSe/1CdS. Данная разница связана с разными условиями возбуждения. Для нанопластинок CdSe/2CdS реализуется резонансное возбуждение экситонного перехода  $1lh - 1e$ , при этом состояния, соответствующие экситонному переходу  $1hh - 1e$ , могут возбуждаться с отстройкой по квазиимпульсу (рисунок 3.31б).



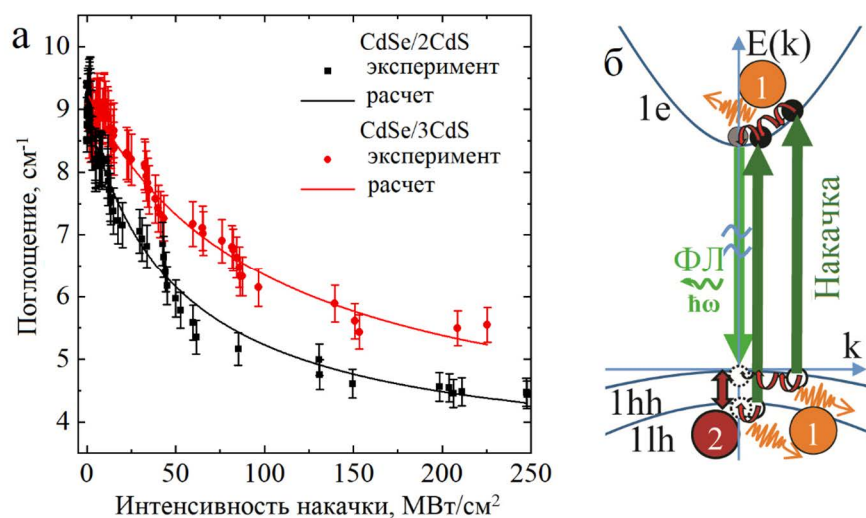


Рисунок 3.31 – а) зависимость пропускания коллоидного раствора нанопластинок CdSe/2CdS (чёрные квадраты – эксперимент, чёрная линия – расчёт), CdSe/3CdS (красные круги – эксперимент, красная линия – расчёт) от интенсивности возбуждающих импульсов; б) схема возбуждения и релаксации экситонов в нанопластинках CdSe/2CdS и CdSe/3CdS (цифрой 1 обозначен процесс дефазировки экситонов с участием фононов, цифрой 2 обозначен процесс обмена энергией между экситонами, связанными с тяжёлыми и лёгкими дырками) [497]

Сравнимое нелинейное уменьшение поглощения и превосходящее значение интенсивности насыщения в нанопластинках CdSe/2CdS относительно нанопластинок CdSe/1CdS может обосновываться заполнением большего количества состояний, как тяжёлых, так и лёгких экситонов. Кроме этого, время передачи энергии «вниз» от экситонов, связанных с лёгкими дырками, экситонам, связанным с тяжёлыми дырками, меньше, чем обратный процесс (Раздел 3.2), что также снижает темп заполнения фазового пространства экситонов  $1lh - 1e$ . Рассматривая результаты нелинейного изменения поглощения образца нанопластинок CdSe/3CdS, характеризуемого максимальным значением интенсивности насыщения среди трёх образцов, возбуждение которого осуществлялось в высокоэнергетичный край экситонного перехода  $1lh - 1e$ , необходимо отметить меньшую силу осциллятора на длине волны второй гармоники, по сравнению со случаем резонансного возбуждения. Стоит обратить внимание, что для исследуемого диапазона интенсивностей возбуждения коллоидных растворов нанопластинок CdSe/2CdS и CdSe/3CdS не было обнаружено увеличения поглощения при высоких интенсивностях, как для коллоидного раствора нанопластинок CdSe/1CdS. Это объяснено недостаточной интенсивностью возбуждения для достижения концентрации экситонов, при которой существенную роль начинает играть экситон-экситонное взаимодействие [497].

### 3.6 Влияние материала оболочки нанопластинок CdSe на амплитуду изменения поглощения

#### 3.6.1 Экспериментальные образцы коллоидных нанопластинок CdSe с оболочкой CdS/ZnS и ZnS

В данном разделе сравнивались особенности изменения поглощения коллоидных растворов нанопластинок CdSe в зависимости от материала оболочки, в качестве которых использовалась однокомпонентная оболочка ZnS и двухкомпонентная – CdS/ZnS [508]. Синтез нанопластинок CdSe с толщиной 1,5 нм (3,5 монослоя) осуществлялся методом, указанным в работах [9, 74]. Оболочки CdS/ZnS и ZnS наращивались с помощью послойного низкотемпературного осаждения на латеральные поверхности нанопластинок CdSe в полярной среде [177]. Толщина оболочек была выбрана для реализации возбуждения в резонанс или вблизи резонанса экситонного перехода, связанного с тяжёлыми дырками, излучением на удвоенной частоте *Nd:YAP* лазера. Синтезированные гетероструктурные нанопластины CdSe/CdS/ZnS560 обладали оболочкой с одним монослоем CdS и одним – ZnS, оболочка нанопластинок CdSe/3ZnS540 состояла из трёх монослоёв ZnS и с длинами волн поглощения экситонного перехода  $1hh - 1e - 560$  нм и 540 нм, соответственно (Рисунок 3.32). Из ПЭМ-изображений данных нанопластинок возможно установить, что их морфология близка к прямоугольной, однако для обоих образцов характерно небольшое скручивание (Рисунок 3.32 а, б). Изгиб нанопластинок возможен из-за наличия механических деформаций, возникающих при росте оболочки ZnS. Синтез оболочки в нанопластинках с большими латеральными размерами (больше 100 нм) может приводить к образованию напряжения сжатия и свертыванию квази-двумерных наноструктур [509].

Измеренные спектры поглощения нанопластинок CdSe/CdS/ZnS560, CdSe/ZnS540 приведены на Рисунке 3.32в. Возбуждение нанопластинок CdSe/3ZnS540 осуществлялось резонансным образом, в то время как для образца CdSe/CdS/ZnS560 длина волны накачки (540 нм) была сдвинута относительно экситонного перехода  $1hh - 1e$ . Красный сдвиг спектра поглощения с ростом толщины оболочки определяется отстройками энергетических зон ядра и оболочки. Сдвиг спектра поглощения нанопластинок CdSe/3ZnS540 практически совпадает со сдвигом нанопластинок CdSe с одним монослоем оболочки CdS (Рисунок 3.19), но меньше, чем для в нанопластинках CdSe/CdS/ZnS560.

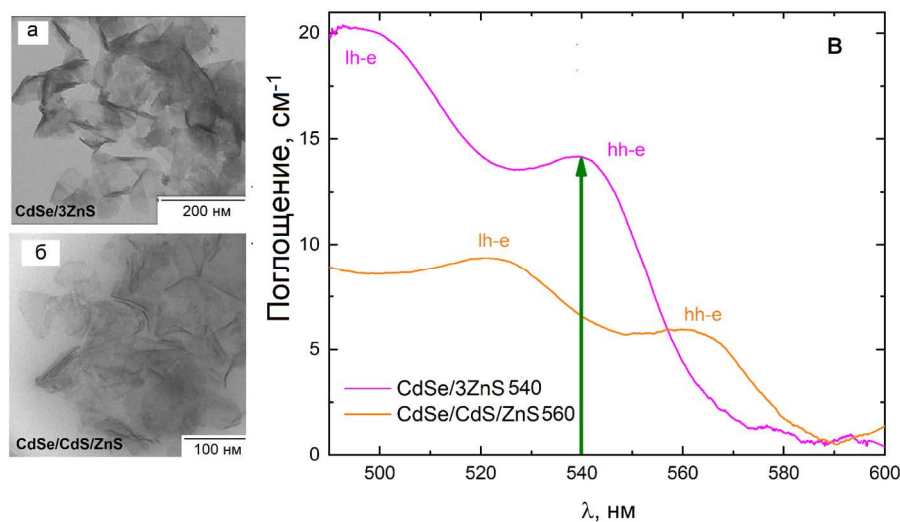


Рисунок 3.32 – микроскопия нанопластинок CdSe/ZnS540 (а) и CdSe/CdS/ZnS560 (б); в) спектры поглощения нанопластинок CdSe/ZnS540 (розовая линия) и CdSe/CdS/ZnS560 (оранжевая линия) [508]

### 3.6.2 Нелинейное изменение спектров поглощения коллоидных растворов нанопластинок CdSe с оболочкой CdS/ZnS и ZnS

Особенности нелинейного поглощения нанопластинок в зависимости от материала оболочки при условии однофотонного возбуждении экситонов импульсами лазера были определены по спектрам дифференциального поглощения коллоидных растворов нанопластинок CdSe/3ZnS540, CdSe/1CdS540 и CdSe/CdS/ZnS560 (Рисунок 3.33). Экспериментальные данные по нанопластинкам CdSe/CdS540 представлены ранее в Разделе 3.4.

При возбуждении экситонного перехода, связанного с тяжёлыми дырками в нанопластинках CdSe/1CdS540, CdSe/3ZnS540 и CdSe/CdS/ZnS560, поглощение уменьшается как в области тяжёлых, так и лёгких экситонов. Как отмечалось ранее, такая особенность нелинейного поглощения связана с заполнением фазового пространства экситонов, механизмами образования мультиэкситонных полос в спектрах дифференциального пропускания (поглощения), в том числе экситон-экситонным взаимодействием и передачей энергии между экситонными состояниями и [465, 466]. Наименьшая модуляция поглощения установлена для коллоидного раствора нанопластинок CdSe/3ZnS540, которая составила около 7%, что существенно ниже, чем в коллоидных растворах нанопластинок CdSe/1CdS540 и CdSe/CdS/ZnS560. Основной причиной низкой амплитуды модуляции поглощения нанопластинок CdSe/3ZnS540 может выступать образование большой плотности дефектов на

границе полупроводниковых материалов при росте оболочки. Поверхностные дефекты могут служить центрами захвата электронов и дырок, что может приводить к ускоренно безызлучательной рекомбинации экситонов, уменьшению времени их жизни и, как следствие, к снижению модуляции поглощения.

Формирование дефектов связано с несогласованностью постоянных решёток CdSe (сфалерит,  $a = 6,077 \text{ \AA}$ ) и ZnS (сфалерит,  $a = 5,345 \text{ \AA}$ ), при этом различие постоянных решёток CdS (сфалерит,  $a = 5,81 \text{ \AA}$ ) и CdSe значительно ниже. Формирование оболочки ZnS осуществляется согласно механизму Странского-Крастанова, в результате которого первый монослой оболочки полностью закрывает латеральные поверхности нанопластинок, а при последующем росте монослоёв оболочки могут образовываться трёхмерные зародыши (островки) [177].

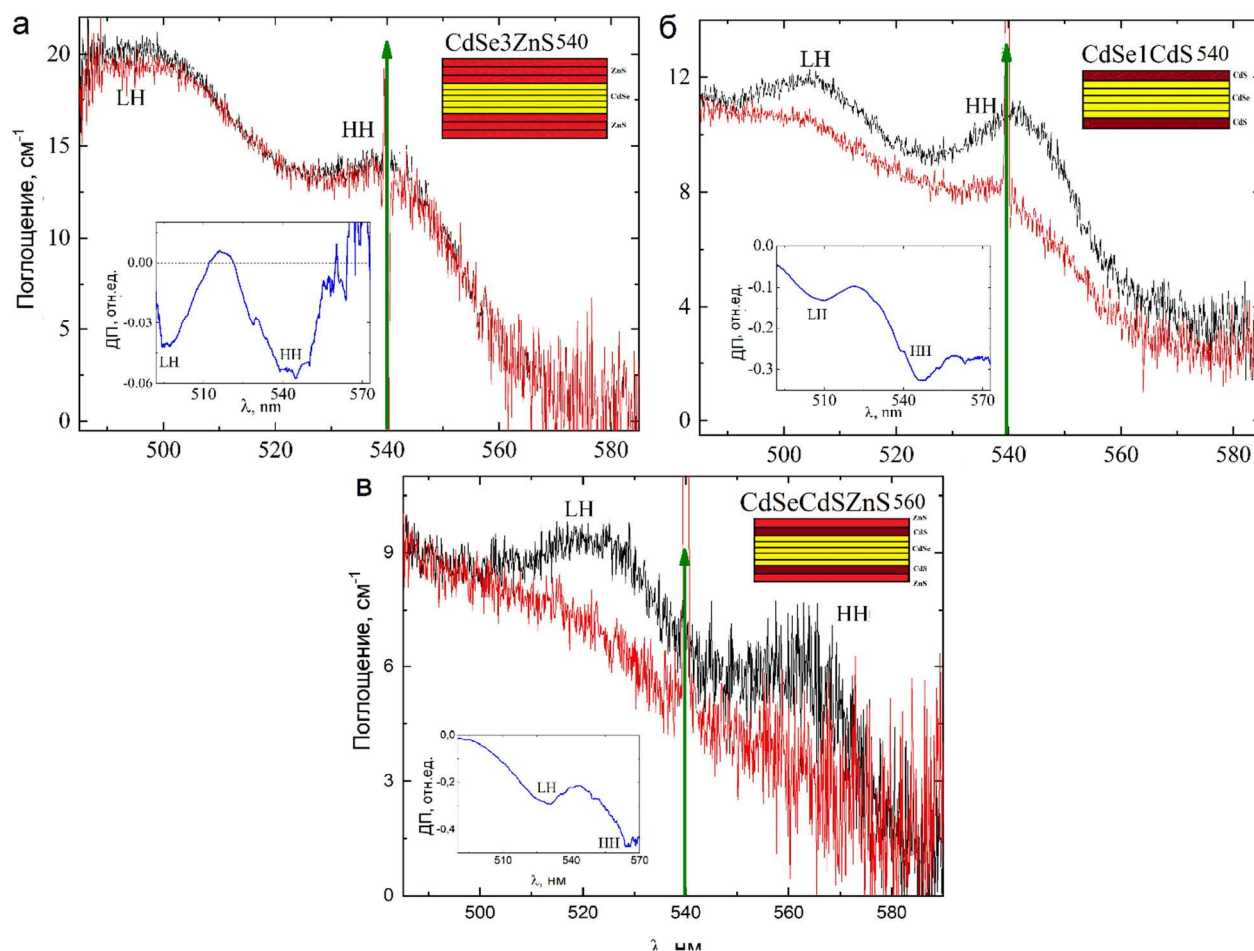


Рисунок 3.33 – спектры линейного поглощения (чёрные линии) и поглощения под действием накачки (красные линии) коллоидных растворов нанопластинок CdSe/3ZnS540 (а), CdSe/1CdS540 (б) и CdSe/CdS/ZnS560 (в); на вставках изображены спектры дифференциального поглощения. Зелёная стрелка соответствует длине волны накачки [508]

По-видимому, оболочка нанопластинок CdSe/3ZnS540 может содержать островки и трещины, из-за чего и возникают поверхностные дефекты. Рост промежуточного слоя в нанопластинках CdSe/CdS/ZnS560 (Рисунок 3.33б) полностью снимает данную проблему. При этом модуляция поглощения оказывается выше в нанопластинках с двойной оболочкой CdSe/CdS/ZnS560 по сравнению и с нанопластинками CdSe/CdS540 (Рисунок 3.33в), что может быть связано с резонансным условием возбуждения экситонного перехода  $1hh - 1e$  в последних и различным линейным поглощением. Аналогично КТ [510], рост дополнительного промежуточного слоя оболочки CdS в нанопластинках CdSe с оболочкой ZnS приводит к значительному уменьшению числа дислокаций и дефектов на границе, и, как следствие, приводит к росту нелинейно-оптического отклика нанопластинок [177].

### **3.7 Влияние концентрации нанопластинок CdSe в коллоидном растворе на нелинейное изменение поглощения – переход к усилению**

Как отмечалось ранее, нанопластинки обладают большой силой осциллятора и большим сечением поглощения. Гетероструктурные нанопластинки считаются наиболее перспективными для применения в области оптического усиления и лазерного применения [86, 370, 386]. Реализация режима оптического усиления в полупроводниковых двумерных нанокристаллах представляет собой сложную задачу, требующую детального понимания таких процессов, как Оже-рекомбинация, захват носителей, фотоиндуцированное поглощение и просветление экситонного поглощения. Кроме того, оптическое усиление растворов нанопластинок сильно зависит от латерального размера нанопластинок, концентрации в коллоидном растворе и оптической плотности накачки.

Возможность получения оптического усиления в коллоидных наноструктурах представляется крайне привлекательной, однако, до сих пор нет результатов, демонстрирующих появление оптического усиления в коллоидных растворах с изменением концентрации нанопластинок. В данном разделе изучено нелинейное пропускание коллоидных нанопластинок ядро-оболочка CdSe/CdS с различной оптической плотностью в режиме однофотонного стационарного возбуждения экситонов при различных интенсивностях накачки. Экспериментально достигнуто оптическое усиление в коллоидных растворах полупроводниковых нанопластинок [511].

### 3.7.1 Экспериментальные образцы коллоидных нанопластинок CdSe/CdS

Используемые нанопластины CdSe/2CdS состоят из ядра CdSe толщиной 3,5 монослоя и двух монослоёв оболочки CdS, покрывающей обе латеральные поверхности. Особенности нелинейного поглощения данного коллоидного раствора нанопластинок подробно исследованы в Разделах 3.2 и 3.3. Растворы с различной оптической плотностью были приготовлены путём разбавления растворителем таким образом, чтобы оптическое поглощение вблизи первого экситонного пика уменьшилось примерно в 1,3 раза (Рисунок 3.34а). Прямоугольные нанопластины с поперечными размерами 35x100 нм<sup>2</sup> разводились в прозрачном в видимом диапазоне спектра растворителе N-метилформамиде. ПЭМ-изображение нанопластинок представлено на Рисунке 3.34б. Коллоидные растворы нанопластинок готовили в ячейке оптической длины 1 мм при комнатной температуре. Для спектров поглощения нанопластинок характерно три хорошо различимых максимума, относящихся к серии экситонов E<sub>0</sub> в точке Г Зоны Бриллюэна [496]. Длины волн максимумов 466 нм, 538 нм и 580 нм соответствуют экситонным переходам из подзоны спин-орбитально отщеплённых дырок, лёгких дырок и тяжёлых дырок в подзону проводимости – E<sub>0</sub> (1s<sub>o</sub> – 1e), E<sub>0</sub> (1lh – 1e) и E<sub>0</sub> (1hh – 1e), соответственно. В ультрафиолетовом диапазоне спектра поглощения присутствует широкая полоса с центром примерно около 370 нм, связанная с серией E<sub>1</sub> высокоэнергетичных экситонных переходов, реализуемых в точке X двумерной Зоны Бриллюэна [496]. Измеренная широкая ультрафиолетовая полоса является суперпозицией нескольких экситонных переходов из серии E<sub>1</sub>. Коллоидные растворы нанопластинок с разной концентрацией обладают равной энергией экситонных переходов 1lh – 1e и 1hh – 1e. Далее образцы с оптическими плотностями на длине волны тяжёлого экситонного 1hh – 1e, равными  $\alpha_1 = 15 \text{ см}^{-1}$ ,  $\alpha_2 = 19 \text{ см}^{-1}$ , и  $\alpha_3 = 26 \text{ см}^{-1}$ , будут обозначаться как CdSe/CdS15 (низкая концентрация), CdSe/CdS19 (средняя концентрация) и CdSe/CdS26 (высокая концентрация), соответственно (Рисунок 3.34а). На Рисунке 3.34в представлена энергетическая схема возбуждения и рекомбинации экситонов в нанопластинках [110, 178, 496]. Следует отметить, что агрегация нанокристаллов не проявляется, поскольку энергии экситонных переходов не изменяются с концентрацией нанопластинок в коллоидном растворе.

Экситонные состояния, обозначенные как E<sub>0</sub> и E<sub>1</sub>, соответствуют переходам из одной и той же подзоны тяжёлых дырок в подзону проводимости, соответствующую разным точкам Зоны Бриллюэна (BZ) [496, 512]. Таким образом, оптическое возбуждение происходит в точке X двумерной зоны Бриллюэна (состояние E<sub>1</sub>) с последующей релаксацией с участием фононов до состояния E<sub>0</sub>, из которого осуществляется излучательная рекомбинация экситонов.

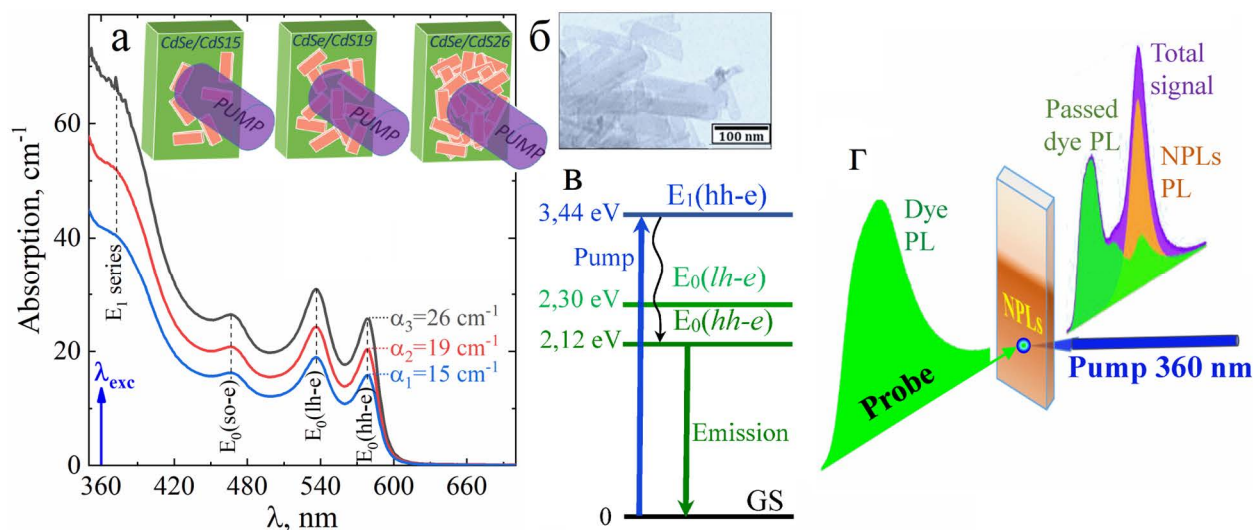


Рисунок 3.34 – а) линейные спектры поглощения раствора с низкой (синяя линия), умеренной (красная линия) и высокой (чёрная линия) концентрацией нанопластинок CdSe/CdS (на вставке схематично изображены образцы CdSe/CdS15, CdSe/CdS19 и CdSe/CdS26); б) ПЭМ-изображение нанопластинок CdSe/CdS; в) энергетическая схема возбуждения и рекомбинации экситонов в нанопластинках CdSe/CdS; г) схема метода накачки и зондирования [511]

Электроны делокализованы в ядре и оболочке нанопластинок CdSe/ CdS [178] из-за небольшой разницы между нижними зонами проводимости в CdS и CdSe (20 мэВ). Подзоны тяжёлых и лёгких дырок локализованы в ядре нанопластинки, поскольку разница между вершинами валентных зон в CdS и CdSe составляет около 0,7 эВ.

Изменение пропускания проводилось в диапазоне от 500 нм до 630 нм методом накачки и зондирования (Рисунок 3.34г). Детали экспериментальной методики подробно описаны в Разделе 2.2. Накачка осуществлялась импульсами третьей гармоники  $Nd^{3+}:YAP$ -лазера для осуществления резонансного возбуждения высокоэнергетических экситонных состояний серии  $E_1$  ( $\lambda = 360$  нм,  $\tau = 9$  нс). Мощность накачки варьировалась от  $60 \text{ кВт/см}^2$  до  $2,4 \text{ МВт/см}^2$  с помощью набора нейтральных оптических фильтров. Важно отметить, что длительность импульсов превышает время релаксации экситонов в исследуемых нанопластинках, которое обычно составляет около нескольких наносекунд [134].

### 3.7.2 Результаты и обсуждения

Для определения изменения поглощения коллоидных растворов под действие накачки в зависимости от концентрации нанопластинок были измерены спектры дифференциального пропускания (DT) (Рисунок 3.35а-с).

Нелинейное пропускание сильно зависит от оптической плотности коллоидного раствора [511]. Два выраженных пика в спектрах дифференциального пропускания при низкой и средней концентрации нанопластинок в коллоидном растворе (образцы CdSe/CdS15 и CdSe/CdS19) соответствуют просветлению экситонных переходов  $1hh - 1e$  и  $1lh - 1e$  (Рисунок 3.35 а и б, соответственно) ввиду преобладающего процесса заполнения фазового пространства экситонов [468]. Для коллоидного раствора нанопластинок с высокой концентрацией (образец CdSe/CdS26) экситонные переходы  $1lh - 1e$  и  $1hh - 1e$  обладают выраженным просветлением только при интенсивностях накачки ниже  $1 \text{ МВт/см}^2$  (Рисунок 3.35с). При более высоких интенсивностях накачки спектр дифференциального пропускания в районе экситонного перехода  $1lh - 1e$  остаётся положительным, с увеличивающейся амплитудой, в то время как спектр дифференциального пропускания в области экситонного перехода  $1hh - 1e$  становится отрицательным. Отрицательное значение дифференциального пропускания соответствует режиму оптического усиления в коллоидном растворе с высокой концентрацией нанопластинок, обеспечиваемому эффективными процессами переизлучения в среде, и конкурирующему с безызлучательным Оже-процессом.

Несмотря на обнаруженное отрицательное дифференциальное пропускание в образце CdSe/CdS26, вынужденное излучение при используемых интенсивностях накачки не измерялось. Амплитуды ДТ-сигналов увеличиваются с ростом интенсивности накачки. Для раствора с низкой концентрацией нанопластинок (образец CdSe/CdS15) насыщение поглощения происходит для обоих экситонных переходов (Рисунок 3.35d); измеренные интенсивности насыщения составили  $I_s \approx 0.6 \text{ МВт/см}^2$  и  $I_s \approx 1.1 \text{ МВт/см}^2$  для экситонных переходов  $1hh - 1e$  и  $1lh - 1e$ , соответственно. Для растворов с умеренной и высокой концентрацией нанопластинок (образцы CdSe/CdS19 и CdSe/CdS26) насыщение поглощения было обнаружено только для экситонных переходов  $1lh - 1e$  (см. чёрные квадраты на Рисунке 3.35e,f); измеренные интенсивности насыщения составили  $I_s \approx 1.2 \text{ МВт/см}^2$  и  $I_s \approx 1.1 \text{ МВт/см}^2$ , соответственно. Отсутствие насыщения поглощения экситонных переходов  $1hh - 1e$  в растворе с высокой концентрацией нанопластинок (образец CdSe/CdS26) может быть объяснено возникновением процессов оптического усиления. Для амплитуды ДТ раствора нанопластинок CdSe/CdS26 на длине волны экситонного перехода  $1hh - 1e$  (см. красные точки на Рисунке 3.35f) обнаружен переход от линейного роста к быстрому уменьшению при интенсивностях накачки выше  $1 \text{ МВт/см}^2$ , что может указывать на переход от режима насыщения поглощения к режиму оптического усиления.



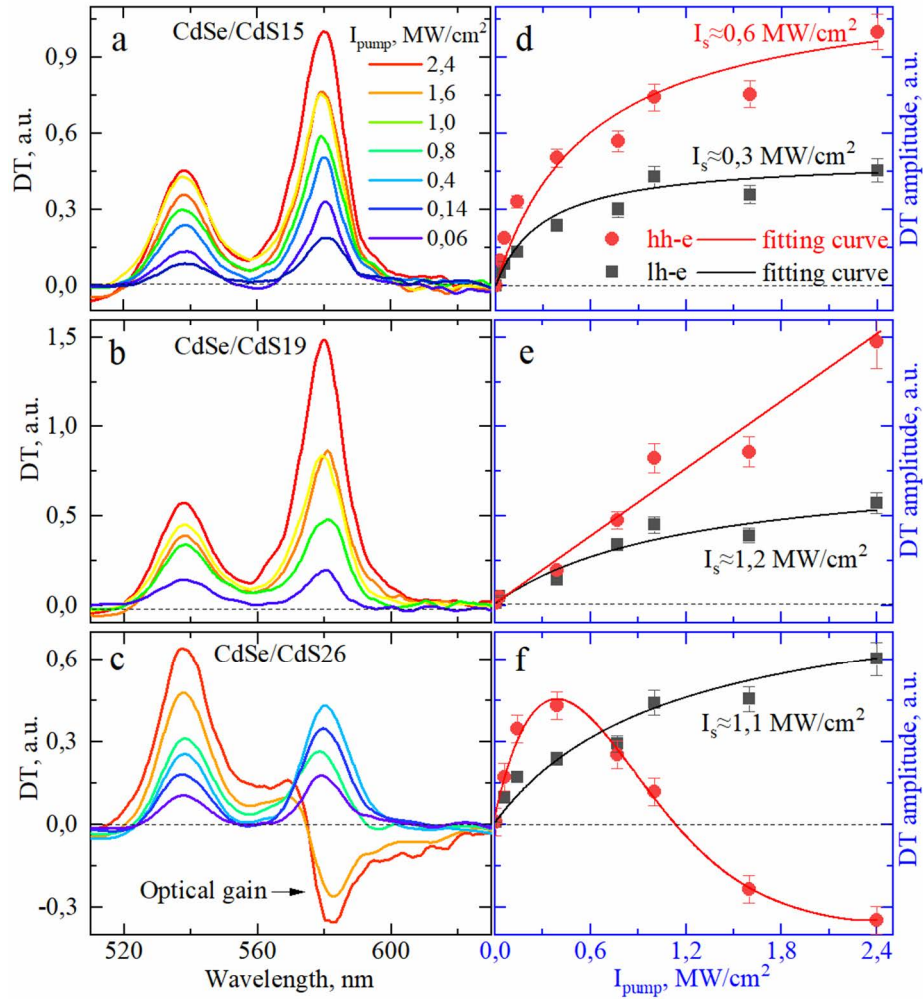


Рисунок 3.35 – дифференциальные спектры пропускания в зависимости от интенсивности возбуждения для раствора с низкой (а), умеренной (b) и высокой (c) концентрацией нанопластинок: амплитуда максимумов DT как функция интенсивности накачки для переходов экситона  $1lh - 1e$  (чёрные квадраты) и  $1hh - 1e$  (красные точки) для раствора с низкой (d), умеренной (e) и высокой (f) концентрацией нанопластинок [511]

Для раствора с умеренной концентрацией нанопластинок (Рисунок 3.35e) был обнаружен промежуточный режим линейного роста DT-амплитуды, соответствующей экситонному переходу  $1hh - 1e$ . Схожее поведение DT-амплитуды, соответствующей экситонному переходу  $1lh - 1e$ , для всех концентраций коллоидных растворов нанопластинок отражает тот факт, что экситоны, связанные с лёгкими дырками могут выступать в качестве резервуара для экситонов, связанных с тяжёлыми дырками за счёт процессов передачи энергии между экситонными состояниями [465, 468].

Таким образом, впервые была изучена зависимость поведения экситонных переходов от концентрации нанопластинок в коллоидном растворе и интенсивности накачки.

Выявленные нелинейные изменения пропускания растворов нанопластинок с различной оптической плотностью были объяснены наличием эффекта заполнения фазового пространства, передачей энергии между лёгкими и тяжёлыми экситонами, процессами переизлучения и экситон-экситонным взаимодействием. Экспериментально продемонстрирована возможность существования оптического усиления в коллоидных растворах нанопластинок.

### Основные результаты Главы 3

Обнаружено уменьшение поглощения экситонных переходов, связанных с лёгкими, тяжёлыми и высоколежащими по сравнению с энергией возбуждающих фотонов спин-отщеплёнными дырками, в коллоидных нанопластинках CdSe/CdS при увеличении интенсивности резонансного однофотонного стационарного и нестационарного возбуждения. Уменьшение экситонного поглощения объяснено процессом заполнения фазового пространства экситонов, передачей энергии между лёгкими и тяжёлыми экситонами и экситон-экситонным взаимодействием с образованием свободных носителей заряда и их дальнейшей каскадной релаксацией по экситонным состояниям.

Впервые экспериментально определена структура четырёх нижних по энергии экситонных особенностей поглощения коллоидного раствора нанопластинок CdSe/CdS в  $\Gamma$  точке зоны Бриллюэна. Установлены особенности модификации экситонных переходов, связанных с тяжёлыми, лёгкими, спин-орбитальными и второй подзоной тяжёлых дырок при изменении количества монослоёв оболочки CdS нанопластинок CdSe.

Процесс поглощения фотонов с энергией 2,29 эВ, меньшей энергии перехода носителей из подзоны тяжёлых дырок в подзону проводимости (2,36 эВ), в нанопластинках CdSe/CdS протекает с участием оптического фонона, приводящим к насыщению поглощения ввиду частичного заполнения фазового пространства экситонов.

Выявленное нелинейное уменьшение поглощения экситонных переходов в нанопластинках CdSe зависит от материала оболочки (CdS, ZnS и CdS/ZnS), а также от концентрации нанопластинок в коллоидном растворе при возбуждении экситонов наносекундными импульсами с интенсивностью  $0,2 \div 8$  МВт/см<sup>2</sup>.

Впервые экспериментально удалось достичь перехода от режима ограничения поглощения к режиму оптического усиления в коллоидных растворах нанопластинок CdSe/CdS, изменяя концентрацию нанопластинок.

#### **Глава 4 УПРАВЛЕНИЕ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЕЙ В БЛИЖНЕЙ ИК ОБЛАСТИ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ НАНОКРИСТАЛЛОВ CdSe, ЛЕГИРОВАННЫХ МЕДЬЮ, И НАНОТЕТРАПОДОВ CdTe/CdSe**

Коллоидные полупроводниковые нанокристаллы (квантовые точки, нано-стержни, нанопластинки) образуют перспективный класс материалов с настраиваемыми оптическими и электронными свойствами и широким спектром потенциальных применений, включая создание биомаркеров [513-515], высокопроизводительных люминесцентных солнечных концентраторов и солнечных батарей [516-519], устройств преобразования цвета с помощью генерации оптических гармоник [520], лазеров и модуляторов добротности [361, 521, 522], а также светодиоды [356, 388, 456, 523]. Привлекательность коллоидных нанокристаллов является прямым результатом высокой настраиваемости их электронной структуры, которая может быть модифицирована изменением размеров и формы в процессе синтеза даже без изменения химического состава [388, 524]. Современные техники синтеза позволяют изготавливать нанокристаллы с различной морфологией, такие как тетраподы [145], октаподы [147], наногантели [143], нанопластинки или наносвитки [83, 87, 451, 457, 461, 462], а также гетероструктурные анизотропные нанокристаллы [388, 525, 526]. Одной из наиболее сложных и интересных низкоразмерных полупроводниковых структур являются тетраподные гетероструктурные нанокристаллы (тетраподы, состоящие из ядра и ножек). Было показано, что ФЛ тетраподных нанокристаллов может быть эффективно настроена присутствием легирующих ионов, таких как серебро, марганец, медь и т.д. [527-530]. Легирующие атомы приводят к образованию дополнительных энергетических состояний в запрещённой зоне и, как следствие, модифицируют процессы релаксации в нанокристаллах [531]. Как правило, контроль температуры, количества вводимых веществ при росте нанокристаллов из коллоидного раствора позволяет получать тетраподные нанокристаллы с высокой квантовой эффективностью из одного типа материала, проявляющие структуру цинковой обманки в вюрцитной фазе [145]. Гетероструктуры на основе нанотетраподов из различных материалов относятся к числу наиболее интересных систем из-за возможности образования долгоживущих фотоиндуцированных разделённых зарядов внутри наноструктуры, что весьма перспективно для фотоэлектрических применений [526]. Нанокристаллы II-ого типа в виде тетраподов, ядро и ножки которого обычно синтезируют из одного и того же материала, возможно доращивать наконечниками на продолжении каждой ножки из другого материала [525]. Некоторые оптические и электронные свойства гетероструктурных тетраподных нанокристаллов приведены в работах [8, 145, 146, 532, 533].

## 4.1 Особенности фотолюминесценции и нелинейного поглощения слаболегированных медью нанотетраподов CdSe

### 4.1.1 Легированные медью нанокристаллы CdSe

В данном разделе представлены результаты исследований коллоидных растворов нанокристаллов CdSe с умеренной степенью легирования. Уровень легирования образцов коллоидных нанокристаллов определялся как отношение количества атомов меди, приходящихся в среднем на один нанокристалл, к общему числу атомов кадмия в нанокристалле. Так для образцов со значением данного отношения меньше 0,5 % степень легирования считалась низкой. Первая серия образцов, изготовленная на химическом факультете МГУ в группе Дорофеева С.Г., представляла собой нанокристаллы CdSe с малой степенью легирования.

Нанокристаллы CdSe, покрытые молекулами олеиновой кислоты и легированные различным количеством меди, были синтезированы методом коллоидного синтеза, описанным в работе [204]. Формирование нанокристаллов в форме тетраподов ранее осуществлялось путём введения органических лигандов в раствор [153, 534] или, в качестве альтернативы, с использованием галогенидов [535, 536]. Морфологию нанокристаллов возможно модифицировать изменением количества пассивирующих органических молекул или их замене на другой тип молекул. Ионы галогенидов в свою очередь способствуют избирательному росту нанокристаллов на определённых гранях ядра, что приводит к формированию анизотропной структуры. Подробное описание синтеза сферических легированных медью КТ представлено в работе [537].

Преимуществом метода, применяемого для роста исследуемых образцов, являлась возможность выращивания легированных медью нанокристаллов в форме тетраподов, покрытых молекулами олеиновой кислоты при легировании различным количеством меди. Образцы были синтезированы методом коллоидного синтеза, описанным в работах [190, 436, 527]. Этот метод отличается от метода роста сферических КТ [538] добавлением галогенидов для обеспечения образования тетраподов и достижения высокой степени легирования атомами меди. Легирование нанотетраподов CdSe осуществлялось при добавлении раствора галогенида меди, растворенного в TOP. Для образцов нанокристаллов CdSe-Cu7 и CdSe-Cu50 отношение атомов меди к атомам кадмия составило примерно 1:70 и 1:50, соответственно. Однако, количество ионов меди, вошедших в нанотетраподы, определяется рядом кинетических и термодинамических процессов [167] и часто отличается от первоначального соотношения примеси и основного вещества в процессе роста нанокристаллов. Из данных

рентгеноструктурного анализа исследуемых нанокристаллов было рассчитано количество вошедших ионов меди, которое составило 0,12% и 0,52% [453] для нанокристаллов CdSe-Cu7 и CdSe-Cu50, соответственно. Легированные нанотетраподы растворялись в гексане. Концентрация нанотетраподов в растворе гексана выбиралась в диапазоне от  $10^{17}$  см<sup>-3</sup> до  $10^{18}$  см<sup>-3</sup>. Образцы коллоидных нанотетраподов CdSe-Cu7 и CdSe-Cu50 с малым содержанием меди были синтезированы с помощью вышеупомянутой методики. Характеризация исследуемых образцов представлена в Таблице 1. ПЭМ-изображения исследуемых образцов представлены на Рисунке 4.1а,б. Рентгеновская дифракция образцов (Рисунок 4.1в) характеризуется тремя основными пиками на углах дифракции  $2\theta = 25,05^\circ$ ,  $42,29^\circ$  и  $49,26^\circ$ , соответствующих плоскостям (111), (220) и (311) структуры кубической цинковой обманки (ZB) [154, 539, 540]. Рентгеновские пики уширены ввиду небольшого размера нанокристаллов. Небольшое отклонение от реперных значений дифракционных пиков CdSe-Cu50 происходит из-за структурных искажений нанокристаллов, вызванных присутствием ионов меди.

Таблица 4.1 – Данные нанотетраподов CdSe, легированных малым количеством ионов меди.  $u_{Cu}$  – количество введённого галогенида меди при синтезе, % Cu – процент легирования,  $\lambda$  – длина волны экситонного перехода  $1S_{h3/2} - 1S_e$ , L – длина ножек тетраподов и D – толщина ножек исследуемых нанотетраподов CdSe, легированных медью.

Образец	$\lambda$ , нм	$u_{Cu}$ , мкмоль	% Cu	$\lambda$ , нм	L, нм	D, нм
CdSe-Cu7	535	7	0,12	535	$8,0 \pm 2$	$2,5 \pm 0,5$
CdSe-Cu50	552	50	0,52	552	$4,5 \pm 1$	$2,5 \pm 0,5$

Кристаллическая структура ядра коллоидных нанотетраподов представляет собой сфалерит, а отростки имеют кристаллическую структуру вюртцита. Ввиду наличия небольшой разницы положения уровней в фазе вюртцита и сфалерита нанотетраподы соответствуют квази-гетероструктурам типа-II. При облучении светом образцов возбуждение носителей заряда преимущественно происходит в ножках нанотетраподов CdSe, при этом рекомбинация осуществляется в ядре [541]. Длина ножек нанотетраподов CdSe-Cu7 и CdSe-Cu50 составляла  $8 \pm 2$  нм и  $4,5 \pm 1$  нм, соответственно, толщина ножек была примерно равной для обоих образцов и составляла  $2,5 \pm 0,5$  нм (Рисунок 4.1 а, б). Энергия основного экситонного перехода в нанотетраподах определяется толщиной ножек. Однако, опираясь на измеренные спектры

линейного поглощения образцов (Рисунок 4.2), можно сделать вывод, что толщина ножек нанотетраподов CdSe-Cu50 превосходит толщину ножек CdSe-Cu7.

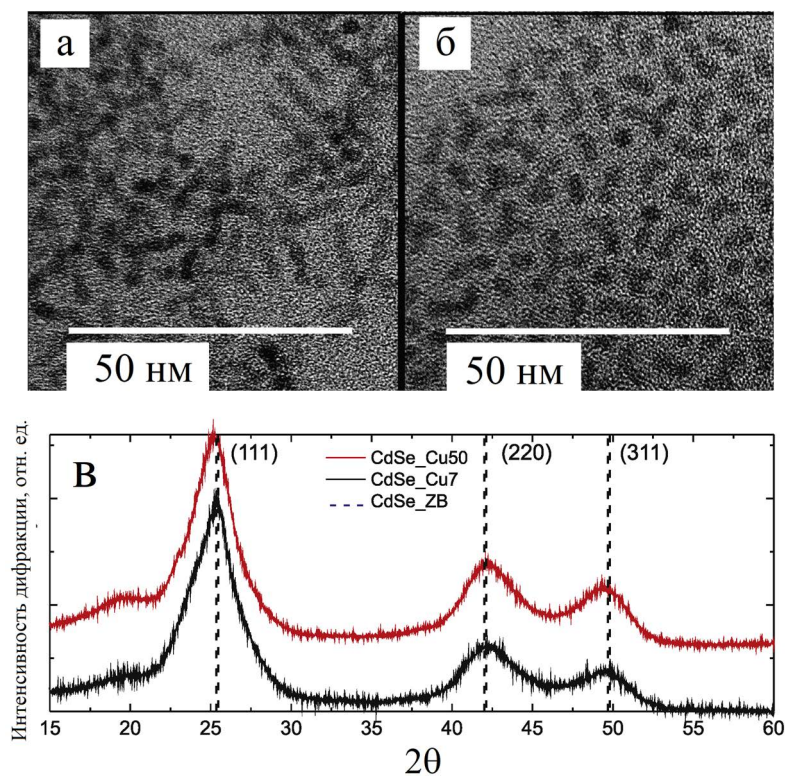


Рисунок 4.1 – ПЭМ-изображения легированных нанотетраподов CdSe-Cu7 (а), CdSe-Cu50 (б) и спектры рентгеновской дифракции (в) (предоставлено группой С.Г. Дорофеева, химический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова) [453]

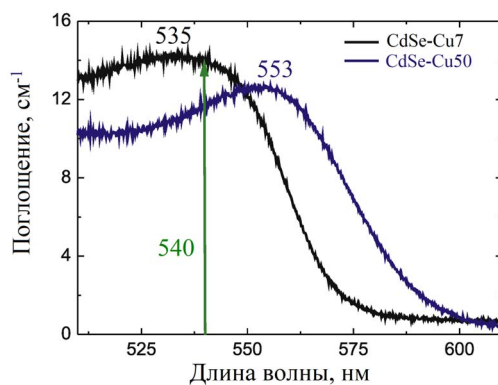


Рисунок 4.2 – спектры поглощения легированных нанотетраподов; зелёная стрелка соответствует длине волны возбуждения [453]

#### 4.1.2 Спектры фотолюминесценции коллоидных растворов слабелегированных нанотетраподов CdSe

Спектры ФЛ растворов легированных нанотетраподов CdSe-Cu7 и CdSe-Cu50, полученных при возбуждении экситонов излучением на удвоенной частоте наносекундного Nd:YAP лазера ( $\lambda = 540$  нм), приведены на Рисунке 4.3а,б. Спектры ФЛ измерялись в геометрии на отражение при интенсивности возбуждающих импульсов, изменяющейся в диапазоне  $0,1 \text{ кВт/см}^2 \div 11 \text{ МВт/см}^2$  (Рисунок 4.3в). Для обоих коллоидных растворов легированных нанотетраподов характерна узкая линия экситонной ФЛ (полуширина на полувысоте  $\text{FWHM} \approx 40$  нм) и широкая полоса излучения ( $\text{FWHM} \approx 250$  нм). Последняя особенность в спектре ФЛ относится к излучательной рекомбинации с участием примесных уровней, находящихся в запрещённой зоне. При равных условиях возбуждения коллоидных растворов нанотетраподов CdSe-Cu7 (Рисунок 4.3а) и CdSe-Cu50 (Рисунок 4.3б) интенсивность примесной ФЛ последних существенно превосходит интенсивность образца с меньшим содержанием атомов меди.

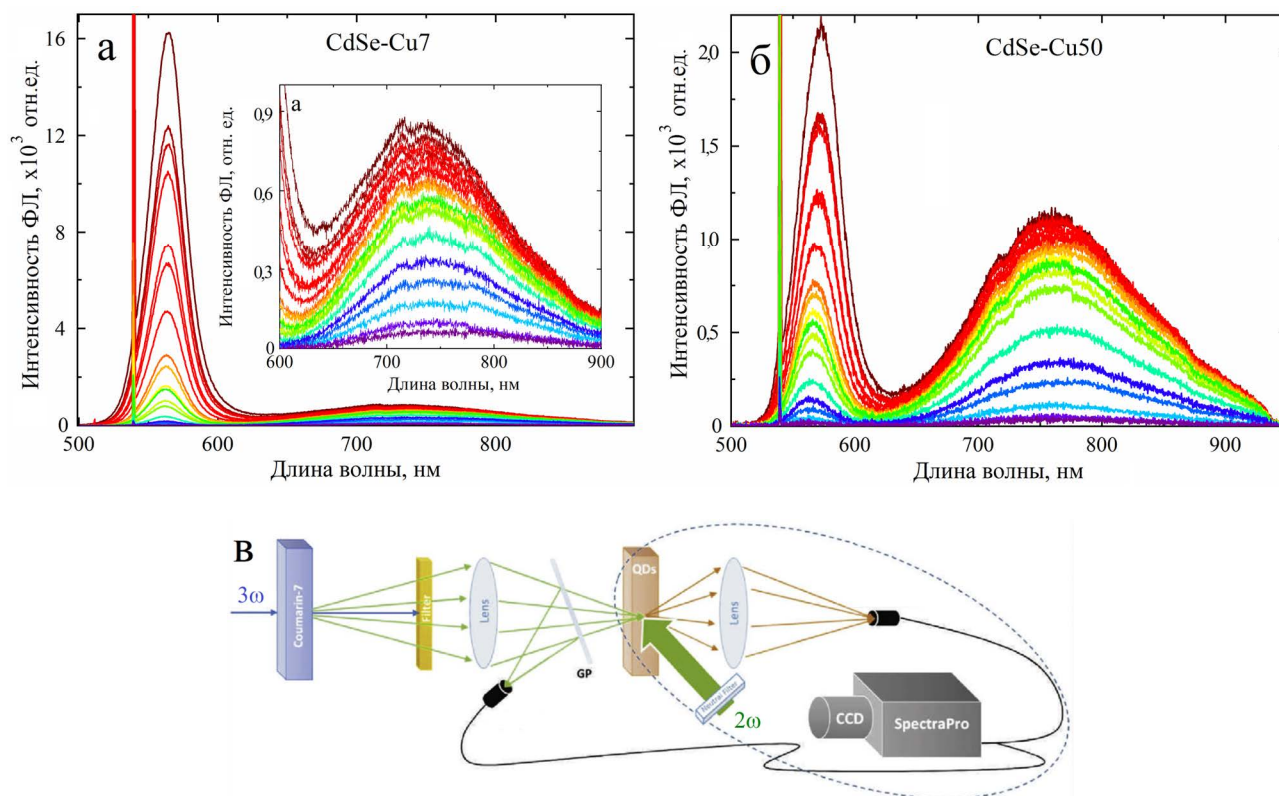


Рисунок 4.3 – спектры ФЛ нанотетраподов CdSe-Cu7 (а) CdSe-Cu50 (б), для различных интенсивностей возбуждающих импульсов; в) схема установки накачки и зондирования (пунктиром обведена часть установки, используемая для измерения спектров ФЛ) [453]

Обнаруженная особенность была объяснена большей концентрацией ионов меди введённой в нанотетраподы CdSe-Cu50 по сравнению с образцом CdSe-Cu7. Для обоих образцов характерно увеличение интенсивности полос ФЛ, связанной как с экситонным переходом, так и с примесным, при увеличении интенсивности возбуждения. Небольшое уменьшение интенсивности в спектре ФЛ в районе длины волны 720 нм связано с особенностью поглощения используемого в эксперименте световода, передающего излучение собранной ФЛ на входную щель полихроматора, и не связано с особенностями примесной ФЛ.

На Рисунках 4.4а и 4.5а,б приведены измеренные зависимости интегральной интенсивности полос (площади под кривыми) экситонной и примесной ФЛ, соответственно, в зависимости от интенсивности возбуждающих импульсов. Обнаружено, что с ростом интенсивности импульсов накачки темп увеличения интенсивности экситонной и примесной ФЛ существенно отличается. Интенсивность экситонной ФЛ практически линейно зависит от интенсивности накачки, при этом интенсивность ФЛ, связанной с рекомбинацией через уровни атомов меди стремится к насыщению в измеряемом диапазоне интенсивностей. Значения интенсивности насыщения примесной ФЛ были оценены при аппроксимации экспериментальных данных по формуле:

$$W_{PL}^S(I) = \frac{W_0 - W_1}{1 + I/I_S} + W_1, \quad (4.1)$$

где  $W_0$  – значение энергии ФЛ при низкой интенсивности возбуждения (линейный случай),  $W_1$  – значение энергии ФЛ при высокой интенсивности возбуждения (нелинейный случай),  $I_S$  – интенсивность насыщения ФЛ.

Для образцов коллоидных растворов нанотетраподов CdSe-Cu7 и CdSe-Cu50 интенсивности насыщения примесной ФЛ составили  $0,07 \pm 0,01$  МВт/см<sup>2</sup> и  $0,11 \pm 0,01$  МВт/см<sup>2</sup>, соответственно. Показано, что при увеличении количества введённых ионов меди в нанокристаллы CdSe возрастает интенсивность и интенсивность насыщения примесной ФЛ. Данные особенности ФЛ исследуемых нанотетраподов, легированных медью, были объяснены влиянием эффекта заполнения долгоживущих примесных состояний меди. При возбуждении электронно-дырочных пар в нанотетраподах, легированных ионами меди, существует высокая вероятность захвата дырки на акцепторный уровень. Таким образом, большее значение интенсивности насыщения примесной ФЛ в коллоидном растворе нанотетраподов CdSe-Cu50 также подтверждает определяющую роль процесса заполнения примесных уровней с ростом интенсивности возбуждения.



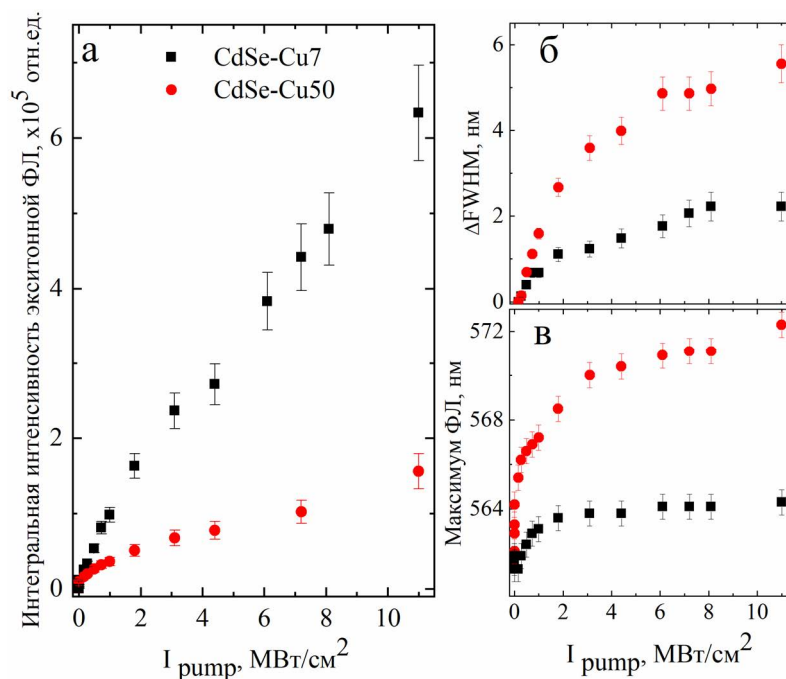


Рисунок 4.4 – а) зависимость интегральной интенсивности линий экситонной ФЛ; б) изменение FWHM экситонной ФЛ; в) сдвиг положения максимума экситонной ФЛ для коллоидных растворов нанотетраподов CdSe-Cu7 (чёрный цвет) и CdSe-Cu50 (красный цвет) в зависимости от интенсивности возбуждающих импульсов [453]

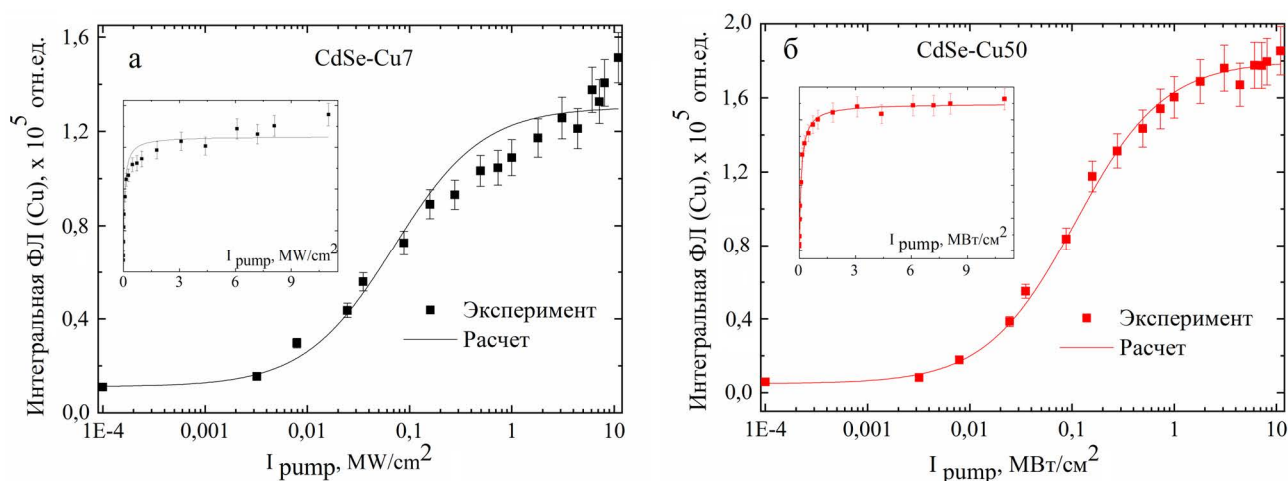


Рисунок 4.5 – зависимость интегральной интенсивности пиков медной ФЛ нанотетраподов, CdSe-Cu7 (а) и CdSe-Cu50 (б) от интенсивности возбуждающих импульсов в логарифмическом масштабе; на вставках представлены те же зависимости в линейном масштабе [453]

Время жизни дырки на примесном уровне составляет порядка нескольких десятых микросекунд [542], что на несколько порядков больше длительности импульсов накачки. При равных интенсивностях возбуждения интегральная интенсивность экситонной ФЛ

нанотетраподов CdSe-Cu7 выше, чем у образца коллоидного раствора нанотетраподов CdSe-Cu50 (Рисунок 4.4а), ввиду двух факторов: во-первых, как отмечалось ранее, возбуждение образца CdSe-Cu7 осуществлялось в резонанс с основным экситонным переходом, во-вторых, количество вошедших ионов меди в образце CdSe-Cu7 меньше по сравнению с образцом CdSe-Cu50 (Таблица 4.1).

Дополнительно было обнаружено для обоих образцов увеличение полуширины на полувысоте (FWHM) спектров экситонной ФЛ с ростом интенсивности накачки (Рисунок 4.4б). Максимальное уширение полосы экситонной ФЛ в случае резонансного возбуждения экситонов в нанотетраподах CdSe-Cu7 и нерезонансного в нанотетраподах CdSe-Cu50 составило 8 мэВ (2 нм) и 22 мэВ (5,5 нм), соответственно. Кроме этого, с ростом интенсивности накачки был выявлен красный сдвиг экситонной ФЛ (Рисунок 4.4в). С ростом возбуждения от минимальных значений, соответствующих линейным оптическим процессам, до максимальных значений, при которых определяющее значение приобретают резонансные инерционные нелинейно-оптические процессы, измеренный Стоксов сдвиг увеличивался с 98 мэВ (25 нм) в линейном случае до 29 нм (108 мэВ) при максимальной интенсивности возбуждения для нанотетраподов CdSe-Cu7 и с 42 мэВ (11 нм) до 79 мэВ (21 нм) для нанотетраподов CdSe-Cu50. Сдвиг экситонной полосы ФЛ и увеличение её полуширины могут указывать на влияние излучательной рекомбинации биэкситонов в нанотетраподах CdSe [51, 119, 543]. При возбуждении двух и более экситонов в нанотетраподе увеличивается вероятность образования биэкситонов, с меньшей энергией связи по сравнению с экситонами. В работе [119] была определена величина красного смещения состояния биэкситона относительно состояния экситона в КТ CdSe/ZnS, которая составила 12 – 14 мэВ. Данная величина близка к измеренному значению красного сдвига в коллоидном растворе нанотетраподов CdSe-Cu7.

Однако, при возбуждении нанотетраподов CdSe-Cu50 в коротковолновый край поглощения основного экситонного перехода уширение и сдвиг экситонной ФЛ значительно превзошел значения, измеренные для нанотетраподов CdSe-Cu7, возбуждаемых в резонанс. Данная особенность была объяснена при учёте сосуществования двух процессов биэкситонного поглощения и поглощения с участием оптических фононов (ранее описанное для нанопластинок CdSe в разделе 3.3) [478]. В данном случае происходит излучение оптического фонона. Поглощение фотона в нанокристалле с энергией больше энергии возбуждения основного экситона сопровождается рождением оптического фонона, который забирает излишек энергии, необходимой для выполнения закона сохранения энергии. Характерная энергия оптического фонона в нанокристаллах CdSe составляет около 25 мэВ,

что соответствует сдвигу  $\Delta\lambda = 6$  нм. Таким образом, может происходить увеличение локальной температуры в нанокристаллах, а также формирование «разогретых» экситонов, что и будет приводить к дополнительному красному сдвигу ФЛ при росте концентрации экситонов в нанокристаллах. Измеренная величина сдвига хорошо согласуется с суммарной величиной описанных выше характерных энергий фононов и разницей энергий экситонов и биэкситонов. Дополнительно к красному сдвигу спектров ФЛ может приводить штарковский сдвиг за счёт захвата электронов и дырок на поверхностные состояния, подробно описанный в разделе 2.3, который составлял от 7 до 10 мэВ [438].

#### 4.1.3 Спектры дифференциального пропускания коллоидных растворов слаболегированных нанотетрапедов CdSe

Нелинейная модуляция пропускания коллоидных растворов нанотетрапедов CdSe-Cu7 и CdSe-Cu50 была определена методом накачки и зондирования, подробно описанным в Разделе 2.2.1, упрощённая схема которого дополнительно представлена на Рисунке 4.3в. Были измерены спектры пропускания коллоидных растворов нанотетрапедов CdSe-Cu7 и CdSe-Cu50 при изменении интенсивности возбуждающих импульсов от 0,9 до 9,8 МВт/см<sup>2</sup>. Используя формулу 2.1, были рассчитаны спектры дифференциального пропускания нанотетрапедов CdSe-Cu7 и CdSe-Cu50 (Рисунке 4.6).

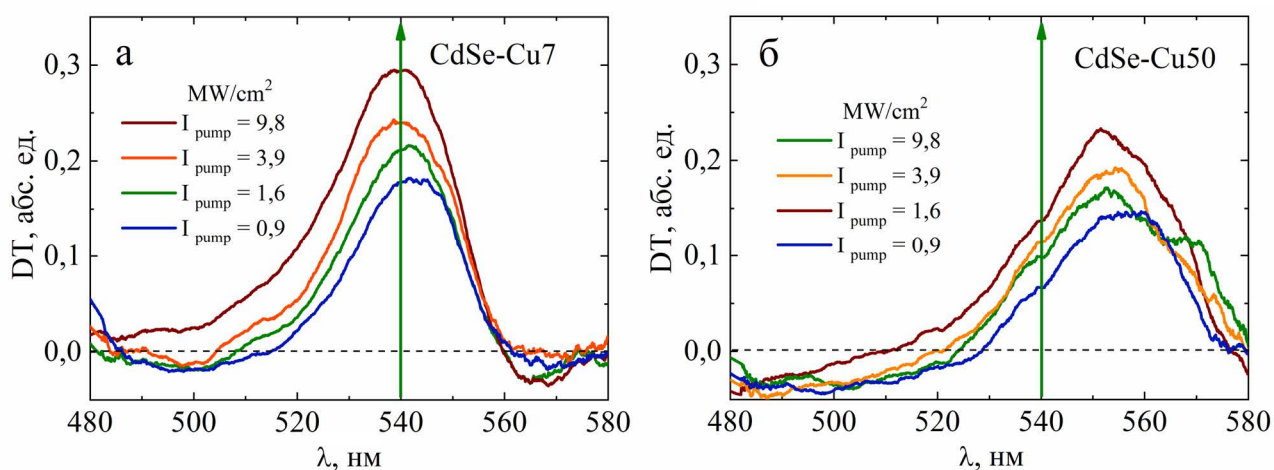


Рисунок 4.6 – спектры дифференциального пропускания коллоидных растворов нанотетрапедов CdSe-Cu7 (а) и CdSe-Cu50 (б) при варьировании интенсивности накачки; зелёные стрелки соответствуют длине волны излучения накачки [453]

Для исследуемых коллоидных растворов легированных нанотетрапедов CdSe выявлен значительный рост пропускания на длине волны экситонного перехода  $1S_{h3/2} \rightarrow 1S_e$ . Данный

рост пропускания возникает в результате процесса заполнения состояний, подробно описанный в Разделе 2, посвящённый КТ CdSe. Для оценки данного процесса было оценено количество поглощённых фотонов  $N_{phot}$  из выражения:

$$N_{phot} = \frac{E_{abs}}{E_{2\omega}} = \frac{0,65*700*10^{-6}}{10^{19}} \approx 10^{15}, \quad (4.2)$$

где  $E_{abs}$  – энергия лазерного импульса, поглощённая коллоидным раствором нанотетраподов ( $\sim 700$  мкДж при максимальной интенсивности накачки),  $E_{2\omega} = \hbar\omega \approx 10^{-19}$  Дж – энергия возбуждающих фотонов. Далее было оценено число фотонов  $N_{phot}^{QD}$ , возбуждаемых в среднем в каждом нанотетрапode с концентрацией в растворе ( $n \sim 10^{17}$  см $^{-3}$ ):

$$N_{phot}^{QD} = \frac{N_{phot}}{nV_{ex}} \approx 100, \quad (4.3)$$

где  $nV_{ex} = n\pi r^2 z$  – число нанотетраподов в объёме, возбуждаемом лазерным излучением с поперечным сечением  $r \approx 0,5$  мкм ( $z = 1$  мкм – оптический путь кювет). Данная оценка показывает, что основным процессом, влияющим на нелинейное изменение пропускания коллоидного раствора нанотетраподов, является эффект заполнения состояний. При возбуждении с отстройкой от максимума экситонного поглощения в коллоидных нанотетраподов CdSe-Cu50 максимальное увеличение пропускания обнаружено не на длине волны лазерного возбуждения, а в длинноволновой области спектра. Данная особенность возникает ввиду существенного однородного уширения спектральных линий нанокристаллов CdSe (подробно изучено в Разделе 2.1), который сравним с неоднородным уширением из-за дисперсии размеров нанокристаллов. Несмотря на смещение длины волны возбуждения от максимума экситонного поглощения, ввиду сильного экситон-фононного взаимодействия (рассмотрено в Разделе 3.3) максимальная модуляция поглощения реализуется для наибольшего по количеству подансамбля нанотетраподов CdSe. Важно отметить, что поглощение основного экситонного перехода насыщается с ростом интенсивности возбуждающих импульсов, но при этом экситонная ФЛ растёт линейно в том же диапазоне интенсивностей. Учитывая данный факт, а также измеренный красный сдвиг и уширение экситонной ФЛ можно сделать вывод об усилении поглощения с участием фононов, который приводит к возбуждению дополнительных подансамблей нанокристаллов. Однако, наиболее вероятной причиной такого разнородного поведения поглощения (насыщение) и ФЛ (линейное увеличение) с ростом интенсивности накачки может служить поглощение типа Друде возбуждёнными экситонами и носителями, захваченными на примесные уровни. Данный процесс приводит к освобождению основного экситонного состояния и заполнению более высоколежащих уровней размерного квантования в нанокристаллах. Таким образом,

энергия для неразрешённой во времени ФЛ может накапливаться не только на основном экситонном состоянии, но и на более высокоэнергетичных, которые впоследствии по мере освобождения основного состояния, релаксируют до него, с которого излучательно рекомбинируют.

Используя спектры дифференциального пропускания, были рассчитаны времена жизни экситонов и захваченных на примесные состояния дырок. При расчёте была использована представленная в работе [544] кинетическая модель эволюции населённостей энергетических состояний и вероятностей переходов. Данная модель учитывает, что при возбуждении электронов и дырок, они связываются в экситоны, вследствие чего электроны и дырки обособленно не рассматриваются. Предполагается, что рождённые экситоны могут либо излучательно рекомбинировать с вероятностью  $1/\tau_0^{ex}$ , либо перейти на примесные уровни с характерным временем  $\tau_{Cu}$ , откуда фотолюминесцируют с вероятностью  $1/\tau_0^{Cu}$ . Далее обозначается количество рождённых экситонов и количество занятых примесных уровней как  $N_{ex}$  и  $N_{Cu}$ , соответственно. Кинетические уравнения, описывающие заселённости экситонных и примесных уровней в легированных медью нанотетраподах, могут быть записаны в следующем виде [453]:

$$\frac{dN_{ex}}{dt} = G_{ex} - \frac{N_{ex}}{\tau_0^{ex}} - \frac{N_{ex}}{\tau_{Cu}}, \quad (4.3)$$

$$\frac{dN_{Cu}}{dt} = G_{ex}^{Cu} - \frac{N_{Cu}}{\tau_0^{Cu}} \left(1 - \frac{N_{Cu}}{N_{Cu}^0}\right) + \frac{N_{ex}}{\tau_{Cu}}, \quad (4.4)$$

где  $G_{ex}$  – темп генерации электронно-дырочных пар при возбуждении экситонного перехода  $1S_{h3/2} \rightarrow 1S_e$ ,  $G_{ex}^{Cu}$  – темп генерации дырок, занимающих примесные состояния,  $\frac{N_{Cu}}{\tau_0^{Cu}} \left(1 - \frac{N_{Cu}}{N_{Cu}^0}\right)$  – компонента, описывающая заполнение примесных уровней. Для расчёта интенсивности экситонной и примесной ФЛ были приняты пропорциональными значениям чисел заполнения  $N_{ex}$  и  $N_{Cu}$ , соответственно. Длительность излучательной рекомбинации экситонов была оценена равной  $\approx 20$  нс, что согласуется с данными, представленными в работах [545-547].

## 4.2 Тушение примесной фотолюминесценции и формирование индуцированного поглощения в высоколегированных медью нанотетраподах CdSe

### 4.2.1 Описание исследуемых нанокристаллов CdSe с высоким уровнем легирования медью

В данном разделе представлены результаты исследований коллоидных растворов нанокристаллов CdSe с высокой степенью легирования медью [454]. Уровень легирования образцов коллоидных нанокристаллов определялся аналогично тому, как это было представлено в Разделе 4.1, как отношение количества атомов меди, приходящихся в среднем на один нанокристалл, к общему числу атомов кадмия в нанокристалле. Здесь была исследована вторая серия образцов, изготовленная на химическом факультете МГУ им. М.В.Ломоносова в группе С.Г. Дорофеева, со значением данного отношения больше 0,5%, и степень легирования считалась высокой. Нанокристаллы CdSe, покрытые молекулами олеиновой кислоты и легированные различным количеством меди, CdSe-Cu250 и CdSe-Cu500 с большим содержанием меди, были синтезированы методом коллоидного синтеза, описанным в работе [204]. Легирование нанотетраподов производилось добавлением раствора галогенида меди в TOP. Уровень концентрации примеси соответствовал отношению количества молей растворов галогенида меди и кадмия. В образцах коллоидных растворов нанотетраподов CdSe-Cu250 и CdSe-Cu500 отношение атомов меди и кадмия составляло 1:2, 1:1, соответственно. Рентгеноструктурный анализ образцов CdSe-Cu250 и CdSe-Cu500 позволял определить количество вошедших ионов меди в нанокристаллы, которое составило  $1,4 \pm 0,3$  % и  $1,6 \pm 0,3$  %, соответственно. Элементный анализ проводился с помощью  $\mu$ -рентгено-флуоресцентного спектрометра (XRF) Bruker Mistral M1. Соотношение Cu к Cd определяли по относительным интенсивностям пиков  $K\alpha_1$  (Рисунок 4.7а) с использованием калибровочной кривой.

Для получения изображений нанокристаллов CdSe, легированных медью, использовалась просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ). Микроскоп JEOL JEM 2100 был настроен на 200 кВ. Изображения были получены методом капельного осаждения золь нанокристаллов в гексане на углеродные сетки Cu Holey. Изображения ПЭМ с низким разрешением показаны на Рисунке 4.7а,б. Из изображений видно, что синтезированные нанокристаллы имеют анизотропную форму тетраподов. Их морфология зависит от количества стеарата меди, добавляемого во время приготовления. Нанотетраподы в образцах CdSe-Cu250 характеризуются более короткой длиной ножек  $4,5 \pm 0,5$  нм с диаметром  $2,3 \pm 0,5$

нм по сравнению с образцом тетраподов CdSe-Cu500 с длиной ножек  $5,5 \pm 0,5$  нм с примерно равным диаметром  $2,4 \pm 0,5$  нм. Анализ размеров наночастиц и их формы позволил рассчитать среднее количество атомов Cu на одну ножку тетрапода. Среднее количество атомов Cu составляет  $1,4 \pm 0,1$  и  $1,5 \pm 0,1$  на ножку тетрапода для CdSe-Cu250 и CdSe-Cu500, соответственно. Измерения рентгеновской дифракции (XRD) проводились с использованием дифрактометра Rigaku D/MAX 2500.

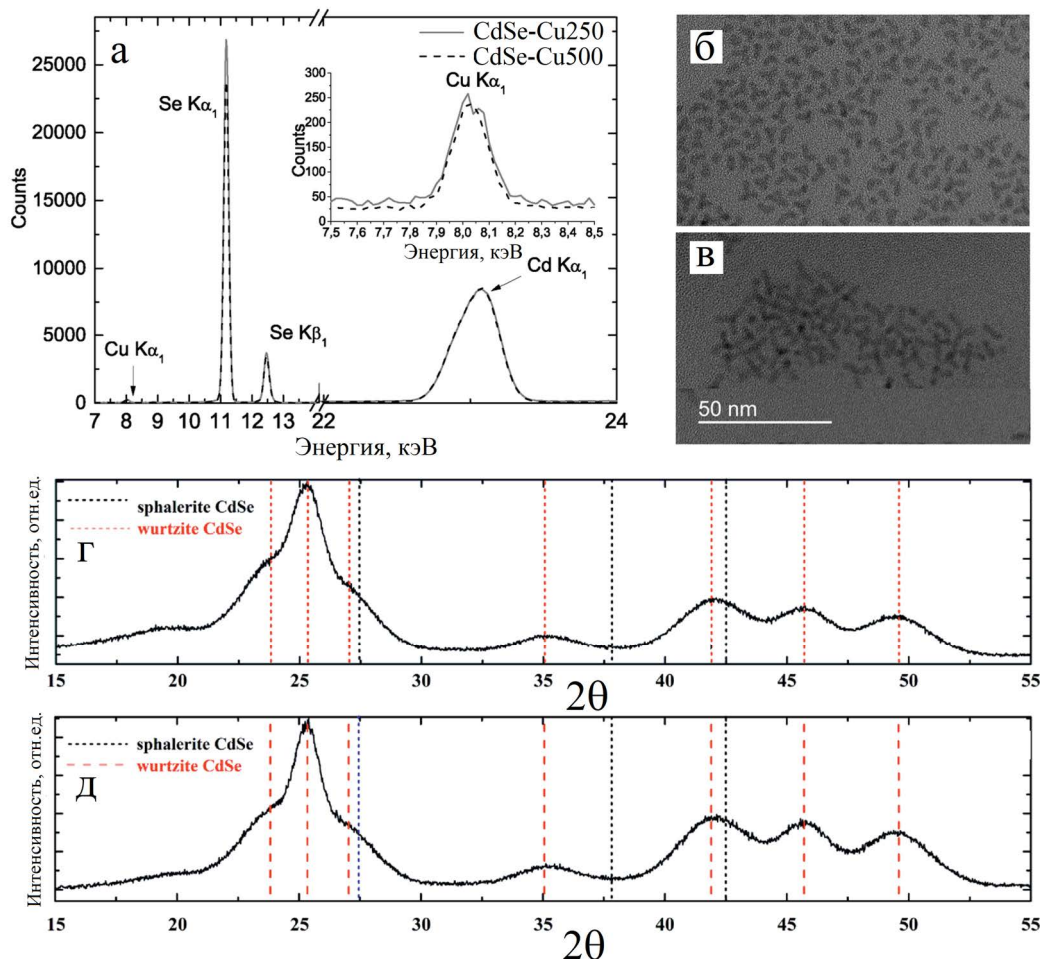


Рисунок 4.7 – а) рентгенофазовые спектры синтезированных образцов CdSe-Cu250 (серая кривая) и CdSe-Cu500 (пунктирная чёрная кривая), на вставке приведён пик Cu K $\alpha_1$  в большем масштабе; изображения ПЭМ синтезированных нанокристаллов CdSe-Cu250 (б) и CdSe-Cu500 (в); рентгенограммы исследуемых образцов нанокристаллов CdSe-Cu250 (г) и CdSe-Cu500 (д) (предоставлено группой Дорофеева С.Г., химический факультет МГУ) [454]

Структура синтезированных нанокристаллов содержит основные пики под углами дифракции  $2\theta = 23.9^\circ, 25.3^\circ, 27.1^\circ, 35.1^\circ, 42.0^\circ, 45.8^\circ$  и  $49.26^\circ$ , соответствующий (100), (002), (101), (102), (110), (103) и (200) гексагональной структуры вюрцита ( $a=0,423$  нм,  $c=0,701$  нм, Рисунок 4.7г,д).

Образцы были выбраны таким образом, чтобы длина волны поглощения основного экситонного перехода совпадала с длиной волны второй гармоники используемого лазера (Рисунок 4.8, чёрные кривые). Концентрация растворов соответствовала равному для обоих образцов поглощению на длине волны возбуждения. Кроме этого, на Рисунке 4.8 (красные кривые) представлены спектры пропускания при возбуждении образцом максимальной интенсивностью, используемой в эксперименте. Изменение поглощения в зависимости от интенсивности возбуждения будет подробно обсуждаться в разделе 4.2.3.

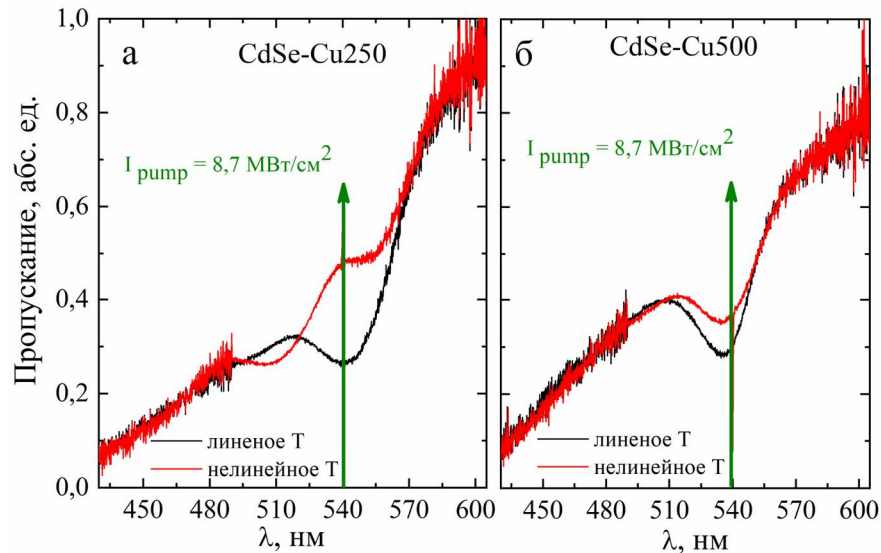


Рисунок 4.8 – Спектры линейного пропускания коллоидных растворов легированных медью нанотетраподов (чёрная кривая) и спектры пропускания при воздействии наносекундными импульсами (красная кривая); зелёные стрелки соответствуют длине волны накачки [454]

Таблица 4.2 – Данные высоколегированных нанотетраподов CdSe.  $\nu_{Cu}$  – количество молей галогенида меди, добавленного в раствор при синтезе, % Cu – процент легирования,  $\lambda$  – длина волны экситонного перехода  $1S_{h3/2} - 1S_e$ , L – длина ножек тетраподов и D – толщина ножек исследуемых нанотетраподов CdSe, легированных медью.

Образец	$\lambda$ , нм	$\nu_{Cu}$ , мкмоль	% Cu	$\lambda$ , нм	L, нм	D, нм
CdSe-Cu250	542	250	1,60	542	$4,5 \pm 1$	$2,3 \pm 0,5$
CdSe-Cu500	533	500	1,40	533	$5,5 \pm 1$	$2,4 \pm 0,5$



#### 4.2.2 Тушение фотолуминесценции коллоидных растворов нанотетраподов CdSe с высокой степенью легирования медью

Измеренные спектры ФЛ коллоидных растворов нанотетраподов CdSe-Cu250 и CdSe-Cu500 в зависимости от интенсивности наносекундных импульсов накачки ( $\lambda = 540$  нм), изменяющейся в диапазоне от  $0,03$  МВт/см<sup>2</sup> до  $8,7$  МВт/см<sup>2</sup>, приведены на Рисунке 4.9а и Рисунке 4.9б, соответственно.

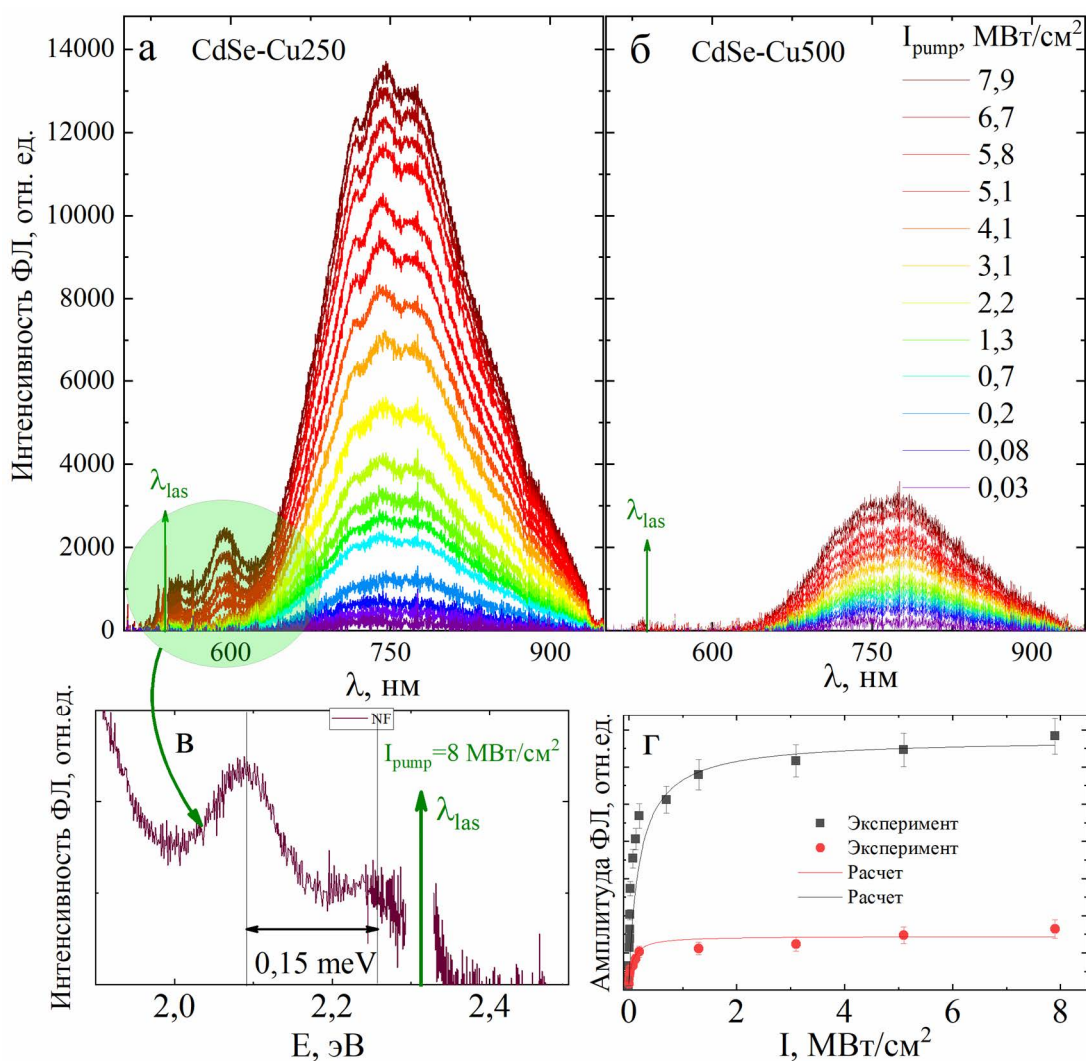


Рисунок 4.9 – спектры ФЛ коллоидного раствора нанотетраподов CdSe-Cu250 (а) и CdSe-Cu500 (б) в зависимости от интенсивности накачки; в) спектр ФЛ коллоидного раствора нанотетраподов CdSe-Cu250 при максимальной интенсивности накачки (зелёной стрелкой обозначена длина волны накачки); г) зависимость амплитуды ФЛ коллоидных растворов нанотетраподов CdSe-Cu250 (чёрный цвет) и CdSe-Cu500 (красный цвет) от интенсивности возбуждающих импульсов [454]

Установлено, что при увеличении концентрации меди интенсивность экситонной ФЛ уменьшается [454] (Рисунок 4.9). Экситонная полоса ФЛ нанотетраподов CdSe-Cu500 с максимальным количеством меди, введённым в раствор, не разрешается, что указывает на легирование практически всех нанокристаллов в коллоидном растворе (Рисунок 4.9б). Выявлено, что при увеличении в коллоидном растворе нанотетраподов, легированных медью, уменьшается интенсивность экситонной полосы ФЛ [204]. Такая же тенденция чётко установлена для исследуемых коллоидных растворов нанотетраподов, ФЛ которых представлена на Рисунке 4.3а,б и Рисунке 4. 9а,б. Для обоих образцов высоколегированных нанокристаллов характерна доминирующая примесная широкая полоса ФЛ (FWHM ~ 250 нм), связанная с излучательной рекомбинацией носителей, захваченных на примесные уровни меди. Установлено, что с ростом интенсивности возбуждающих импульсов интенсивность примесной линии ФЛ увеличивается с последующим насыщением (Рисунок 4.9 г). Насыщение интенсивности ФЛ объяснено эффектом заполнения долгоживущих примесных состояний. Интенсивность насыщения примесной ФЛ связана с концентрацией меди в нанокристаллах. Из аппроксимации экспериментальных результатов по формуле (4.1) были вычислены значения интенсивности насыщения ФЛ образцов CdSe-Cu250 и CdSe-Cu500, которые составили  $I_S = 0,20 \pm 0,03$  МВт/см<sup>2</sup> и  $I_S = 0,35 \pm 0,05$  МВт/см<sup>2</sup>, соответственно (Рисунок 4.9г, чёрные и красные кривые). Данные значения существенно выше интенсивностей насыщения ФЛ образцов CdSe-Cu7 и CdSe-Cu50, изученных в разделе 4.1, что связано с большим количеством долгоживущих примесных уровней меди.

Было обнаружено, что при равных интенсивностях возбуждающих импульсов, интенсивность примесной ФЛ коллоидных растворов нанотетраподов CdSe-Cu250 значительно превосходит интенсивность ФЛ образца CdSe-Cu500 [454], несмотря на вдвое большее число введённых молей галогенида меди в последний раствор (Рисунок 4.9 а, б). Таким образом, был сделан вывод о тушении примесной ФЛ при введении в коллоидный раствор нанокристаллов избыточного количества меди. В исследуемых коллоидных растворах нанотетраподов с высоким содержанием меди (CdSe-Cu500) уменьшение примесной ФЛ при избытке легирующих атомов меди может быть связано с тремя механизмами, приводящими к тушению ФЛ. Во-первых, вероятность излучательной рекомбинации может существенно снижаться при внедрении более одного атома меди в нанокристалле из-за процесса «миграции» энергии фотовозбуждённого носителя заряда между ионами примеси. Данный процесс может приводить к значительному уменьшению вероятности излучательной рекомбинации и не влиять на время безызлучательной рекомбинации из-за распределения энергии между примесными атомами. Второй механизм, приводящий к тушению ФЛ в

нанокристаллах, связан с образованием дефектов (замещения), которые могут образовываться при вхождении атомов меди в кристаллическую решётку нанокристаллов. При высокой концентрации атомов меди из спектров пропускания (Рисунок 4.8) можно установить образование поглощения на длинах волн больше длины волны экситонного перехода  $1S_{h3/2} - 1S_e$  в виде «длинного хвоста», который соответствует переходам между уровнями меди и экситонными уровнями. Невозбуждённые электроны из валентной зоны за счёт обменного взаимодействия (переноса заряда) из металла в лиганд (MLCT-переходы – metal-to-ligand-charge-transfer) могут захватываться на свободные состояния 3d-орбитали меди. Этот процесс был экспериментально обнаружен в объёмном полупроводнике ZnS, легированном медью [548], и теоретически обоснован с применением теории функционала плотности для легированных нанокристаллов CdSe(Cu) [549]. И в-третьих, тушение ФЛ может быть связано с ухудшением пассивации оборванных связей нанотетраподов, которое может возникать из-за наличия высокого количества меди в нанокристалле. Это связано с тем, что при комнатной температуре атомы меди могут выходить на поверхность нанокристалла. Находясь на поверхности, медь может окисляться, меняя зарядовое состояние +1 на состояние +2. При этом замещение поверхностного иона кадмия, к которому крепится олеат-ион для стабилизации поверхности, на катион с другим зарядом и с его возможностью последующего окисления может приводить к нарушению пассивации нанотетрапода, что в свою очередь снижает эффективность ФЛ.

Дополнительно из спектров ФЛ образца CdSe-Cu250 выявлено два хорошо разрешимых пика, связанных с излучательной рекомбинацией экситонов. Измеренное расстояние между пиками составило около 150 мэВ (Рисунок 4.9 в). Как указывалось ранее, исследуемые нанокристаллы селенида кадмия в форме тетраподов соответствуют гетероструктурам квази-второго типа. Данная особенность связана с разницей энергий запрещённых зон селенида кадмия с кристаллической решёткой типа сфалерита и вюрцита, которые соответствуют ядру и ножкам нанотетраподов, соответственно. Энергия основного экситонного состояния в нанокристаллах со структурой кристаллической решётки типа вюрцита превосходит соответствующую энергию для наноструктур с решёткой типа сфалерита. Обычно наблюдается единая линия экситонной ФЛ в нанотетраподах ввиду того, что возбуждённым экситонам энергетически выгодно перейти из ножек в ядро и оттуда излучательно рекомбинировать. В исследуемых нанотетраподах возбуждение экситонов осуществляется в основном в ножках из-за их существенно большей площади. Электроны и дырки, составляющие экситоны, обладают сильно различающимися эффективными массами. Данное различие приводит к тому, что электроны с существенно меньшей эффективной массой могут

переходить в ядро из ножек существенно быстрее дырок с характерными временами в несколько пикосекунд [541]. Наличие двух максимумов в полосе экситонной ФЛ коллоидного раствора нанотетраподов объяснено рекомбинацией электронов как с дырками, заключенными в ядре, так и с дырками, находящимися в ножках нанотетраподов [550]. Кроме этого, достаточно существенная часть крыльев ВФ электронов в наноразмерных гетероструктурах захватывает соседние области, что также способствует рекомбинации электрона, как в ядре, так и ножках нанотетрапода.

#### *4.2.3 Спектры дифференциального пропускания коллоидных растворов высоколегированных нанотетраподов CdSe*

Методом накачки и зондирования, подробно описанным в Разделе 2.2, были измерены спектры дифференциально пропускания исследуемых растворов нанотетраподов CdSe-Cu250 и CdSe-Cu500. В ходе эксперимента использовались три разных красителя. Спектр зондирующего излучения охватывал длины волн от 410 до 510 нм (ФЛ красителя Кумарин-120), от 480 до 600 нм (ФЛ красителя Кумарин-7) и от 590 до 660 нм (ФЛ красителя Кетон Рэд) (Рисунок 3.18). Использование трёх различных красителей позволило измерить изменение пропускания в широком диапазоне и определить нелинейное изменение поглощения первых четырёх по энергии экситонных переходов.

Линейные спектры пропускания без лазерного возбуждения (чёрные линии на Рисунке 4.8) и нелинейные спектры пропускания при возбуждении лазерными импульсами с интенсивностью  $8,7 \text{ МВт/см}^2$  (красные линии на Рисунке 4.8) двух образцов коллоидных растворов нанотетраподов в 1-мм кювете характеризуются одним минимумом, соответствующим поглощению экситонного перехода  $1S_{h3/2} - 1S_e$ . Спектры нелинейного пропускания были измерены при интенсивностях возбуждающих импульсов от 0,03 до  $7,9 \text{ МВт/см}^2$ . Спектры дифференциального пропускания растворов нанотетраподов CdSe-Cu250 и CdSe-Cu500 рассчитывались по Формуле (2.1) и приведены на Рисунке 4.10 а и Рисунке 4.11 а, соответственно.

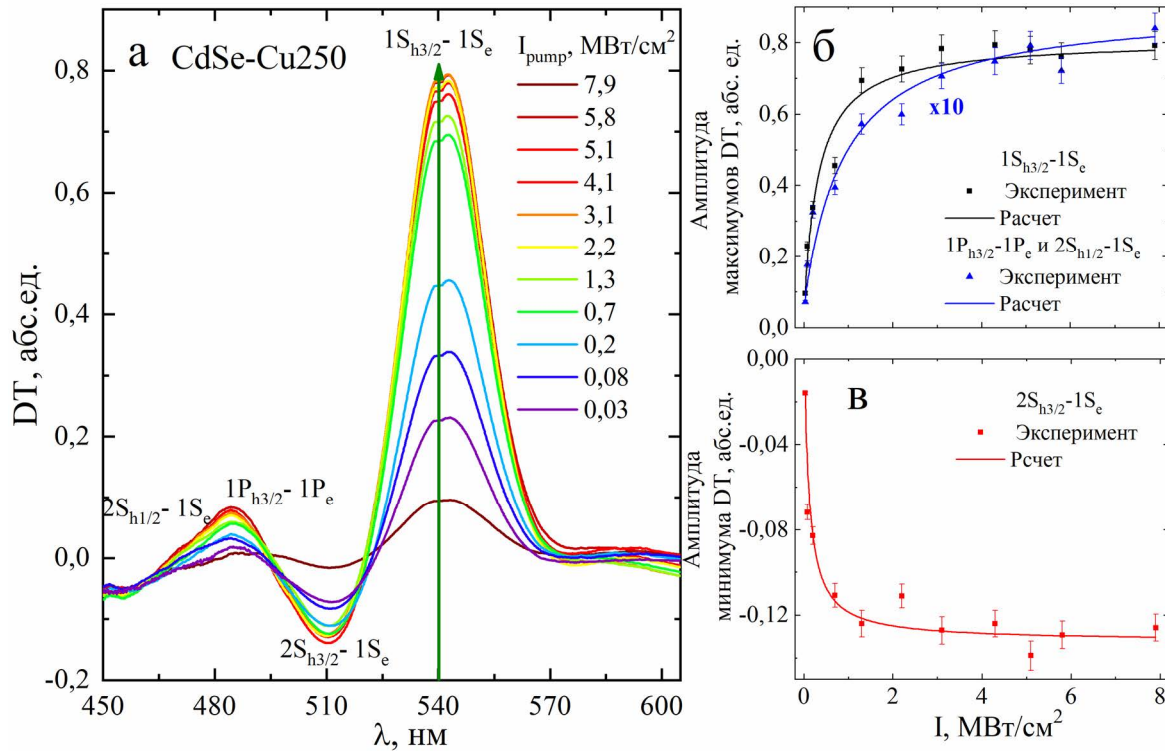


Рисунок 4.10 – а) спектры дифференциального пропускания раствора нанотетраподов CdSe-Cu250 при различных интенсивностях накачки; б) зависимость амплитуды максимума дифференциального пропускания на длинах волн 540 нм и 480 нм от интенсивности накачки; в) зависимость амплитуды минимума дифференциального пропускания на длине волны 510 нм от интенсивности накачки [454]

Из спектров дифференциального пропускания, измеренных при различных интенсивностях накачки установлено, что изменение экситонного поглощения наиболее выражено для образца CdSe-Cu250, тогда как модуляция спектров поглощения нанотетраподов с наибольшим содержанием меди CdSe-Cu500 существенно снижается и зависит от количества легирующих атомов меди [454]. При аппроксимации экспериментальных данных были получены интенсивности насыщения экситонного перехода  $1S_{h3/2} - 1S_e$  для каждого образца коллоидных растворов нанотетраподов CdSe-Cu250 (Рисунок 4.10 б) и CdSe-Cu500 (Рисунок 4.11 б), которые составили  $I_s = 0,31 \pm 0,05$  МВт/см<sup>2</sup> и  $I_s = 0,54 \pm 0,13$  МВт/см<sup>2</sup>, соответственно. Нелинейный рост пропускания коллоидного раствора нанотетраподов с высоким содержанием атомов меди происходит при заполнении квантово-размерных уровней, но только после заполнения всех примесных состояний, связанных с ионами меди.

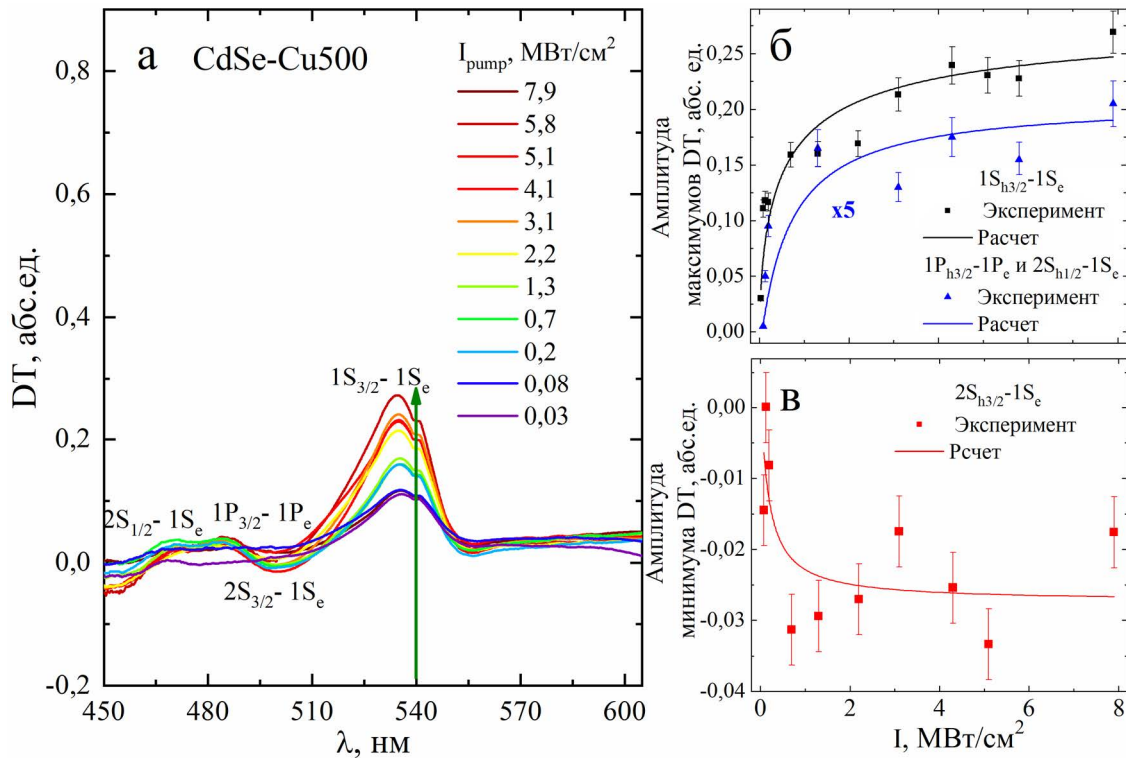


Рисунок 4.11 – а) спектры дифференциального пропускания раствора нанотетраподов CdSe-Cu500 при различных интенсивностях накачки; б) зависимость амплитуды максимумов дифференциального пропускания на длинах волн 540 нм и 480 нм от интенсивности накачки; в) зависимость амплитуды минимума дифференциального пропускания на длине волны 510 нм от интенсивности накачки [454]

В случае резонансного возбуждения экситонного  $1S_{h3/2} - 1S_e$ , (Рисунок 4.10 б и Рисунок 4.11 б), величина интенсивности насыщения поглощения больше, чем для интенсивности насыщения амплитуды медной ФЛ (Рисунок 4.9 г). Данная особенность связана с быстрым захватом возбуждённых носителей сначала на долгоживущие уровни меди до их полного заполнения с характерным временем излучательной рекомбинации порядка сотен наносекунд, а после чего уже заполняются экситонные состояния с временами излучательной рекомбинации  $\sim 10^{-8}$  с.

В коллоидных растворах нанотетраподов, высоколегированных медью, обнаружено уменьшение поглощения в коротковолновой части спектра относительно энергии фотонов возбуждающих импульсов (Рисунок 4.10 а, б, 4.11 а, б). Выявленная особенность может быть связана с передачей энергии от экситонов  $1S_{h3/2} - 1S_e$  к более высокоэнергетичным экситонам, приводящей к уменьшению поглощения на экситонных переходах  $1P_{h3/2} - 1P_e$  и

$2S_{h1/2} - 1S_e$ . Ур-конверсия (переход экситонов с основного уровня «вверх» по энергии) была ранее обнаружена в нанопластинках ядро-оболочка CdSe/CdS [465, 466].

Спектры дифференциального пропускания исследуемых нанотетраподов позволили выявить просветление помимо экситонного перехода  $1S_{h3/2} - 1S_e$ , но и более высокоэнергетичных экситонных переходов  $1P_{h3/2} - 1P_e$  и  $2S_{h1/2} - 1S_e$ . Из аппроксимации экспериментальных данных были оценены интенсивности насыщения поглощения экситонных переходов  $1P_{h3/2} - 1P_e$  и  $2S_{h1/2} - 1S_e$   $I_S = 0,9 \pm 0,1$  МВт/см<sup>2</sup> в образце CdSe-Cu250 и  $I_S = 0,7 \pm 0,1$  МВт/см<sup>2</sup> в CdSe-Cu500. Измеренные интенсивности насыщения поглощения экситонного перехода  $1S_{h3/2} - 1S_e$  ниже, чем интенсивности насыщения поглощения, соответствующие переходам  $1P_{h3/2} - 1P_e$  и  $2S_{h1/2} - 1S_e$ , и модуляция поглощения экситонного перехода  $1S_{h3/2} - 1S_e$  в несколько раз выше, чем высоколежащих экситонных переходов, что указывает на различные темпы передачи энергии вверх и вниз между экситонными состояниями, подобно тому как это было описано в Разделе 3.2 про нанопластинки CdSe/CdS.

Возбуждение образцов исследуемых нанотетраподов было реализовано точно в резонанс с экситонным переходом  $1S_{h3/2} - 1S_e$ , однако в коллоидных растворах CdSe-Cu250 модуляция пропускания экситонных переходов  $1S_{h3/2} - 1S_e$ ,  $1P_{h3/2} - 1P_e$  и  $2S_{h1/2} - 1S_e$  больше, чем в нанотетраподах CdSe-Cu500. Разница величин модуляции пропускания может быть связана с количеством дефектов в нанотетраподах CdSe-Cu500, которые могут образовываться при большей степени легирования по сравнению с CdSe-Cu250. Как отмечалось выше, линейный спектр пропускания коллоидного раствора нанотетраподов CdSe-Cu500 (Рисунок 4.8 б) обладает длинноволновым крылом («хвостом») поглощения, связанным с уровнями дефектов. Наличие большого числа уровней дефектов в запрещённой зоне сказывается на увеличении вероятности безызлучательной рекомбинации экситонов, характеризуемой пикосекундными длительностями, приводит к их рассеянию на дефектах и, как следствие, падению величины изменения пропускания.

Другой обнаруженной особенностью стало наведённое увеличение поглощения в области перехода  $2S_{h3/2} - 1S_e$ , которое проявилось в отрицательных значениях дифференциального пропускания в диапазоне 480÷510 нм. Образование минимума в спектре дифференциального пропускания, интенсивность которого уменьшалась с ростом интенсивности возбуждающих импульсов, характеризовалось интенсивностью насыщения  $I_S = 0,15 \pm 0,03$  МВт/см<sup>2</sup> в образце CdSe-Cu250 и  $I_S = 0,17 \pm 0,05$  МВт/см<sup>2</sup> в CdSe-Cu500 [454] (Рисунок 4.10 а, в, 4.11 а, в). Быстрый переход дырок на примесные состояния при

оптическом возбуждении, приводит к образованию наведённого электрического поля. Наведённое поле, по-видимому, увеличивает силу осциллятора перехода  $2S_{h3/2} - 1S_e$ , в линейном случае обладающим существенно меньшей силой осциллятора по сравнению с переходами  $1S_{h3/2} - 1S_e$  и  $1P_{h3/2} - 1P_e$ . Напряжённость поля, наведённого в результате разделения зарядов, рассчитанная по Формуле 2.6 ( $\Delta\varepsilon = -\frac{1}{3}\left(\frac{4}{3\pi}\right)^4 \frac{(eFa)^2}{E_1}$ ), составила значение около  $10^4$  В/см, на несколько порядков ниже внутриатомного поля полупроводников ( $10^7$ - $10^8$  В/см). Помимо этого, к формированию наведённого электрического поля также может приводить пространственное разделение носителей заряда в нанотетраподах, что ранее было подтверждено образованием двух пиков в спектре экситонной ФЛ, связанной с рекомбинацией электронов как с дырками, заключёнными в ядре, так и с дырками, находящимися в ножках нанотетраподов [550] (Рисунок 4.9 в).

При помощи модели, представленной в работе [544] была оценена длительность излучательной рекомбинации экситонов в нанотетраподах с высокой степенью легирования, которое составило  $\approx 16$  нс, аналогично измеренным значениям для нанотетраподов с малым содержанием меди (Раздел 4.1).

### 4.3 Синий сдвиг фотолюминесценции в нанотетраподах CdTe/CdSe

В данном разделе изучены особенности ФЛ и поглощения при однофотонном возбуждении экситонов в нанокристаллах CdTe в форме тетраподов с наконечниками CdSe, выращенными избирательно на продолжениях ножек тетраподов. Впервые обнаружен гигантский синий сдвиг ( $\approx 129$  мэВ) спектров в молекулярной наноразмерной донорно-акцепторной структуре с ростом интенсивности накачки [551]. Объяснена физическая причина наблюдаемого синего сдвига спектров ФЛ. Наряду с перестраиваемой по длине волны ФЛ, связанной с непрямым переходом, исследовались зависимости интенсивностей линий ФЛ в компонентах CdTe и CdSe нанотетраподов, относящиеся к прямым электронно-дырочным переходам, в зависимости от интенсивности возбуждения. По спектрам дифференциального пропускания выявлено одновременное просветление экситонных переходов, относящихся к различным структурным компонентам нанокристаллов, что дополнительно подтверждает обнаруженные хорошо разрешённые полосы экситонного излучения в спектрах ФЛ. Измеренные особенности ФЛ и спектров дифференциального пропускания позволяли определить и проанализировать возможные каналы релаксации в нанокристаллах [551].



#### 4.3.1 Синтез коллоидных нанотетраподов CdTe/CdSe и описание эксперимента

Гетероструктурные нанокристаллы CdTe/CdSe в форме тетраподов были выращены коллоидным методом в научной группе д.х.н. Р.Б. Васильева (факультет наук о материалах МГУ им. М.В.Ломоносова). ПЭМ-изображение нанотетраподов CdTe/CdSe приведено на Рисунке 4.12а. Нанокристаллы CdTe/CdSe состоят из ядра CdTe в виде тетрапода с наконечниками CdSe, выращенными избирательно на продолжениях ножек тетрапода. Длина ножек тетрапода CdTe составляла около  $12 \pm 1$  нм, длина наконечников CdSe – около  $11 \pm 1$  нм. Диаметр ножек нанотетраподов CdTe и наконечников CdSe составлял около 3 нм. Синтез гетероструктурных нанокристаллов CdTe/CdSe проводился по методике, описанной в работе [146]. Первоначально осуществлялся коллоидный рост ядра тетраподов CdTe. После завершения процедуры роста нанотетраподы CdTe преципитировались в ацетоне и растворялись в гексане. Селективный рост наконечников CdSe на ножках тетраподов CdTe был осуществлен при молярном отношении Cd к олеиновой кислоте в соотношении 1:2. После синтеза нанокристаллы CdTe/CdSe осаждались в ацетоне и растворялись в гексане. В итоге получался раствор нанокристаллов в неполярных средах оптически однородный и стойкий к агрегации [146]. Селективный рост наконечников CdSe на концах ножек CdTe был подтвержден измерениями дифракции рентгеновских лучей (Рисунок 4.12 б).

Для измерения дифференциального пропускания и ФЛ коллоидного раствора тетраподных нанокристаллов CdTe/CdSe использовался метод накачки и зондирования в видимом спектральном диапазоне, описанный в Разделах 2.2 и 3.1. Исследования проводились как при резонансном возбуждении перехода  $1S_{h3/2} - 1S_e$  в компоненте CdSe второй гармоникой Nd:YAP-лазера ( $\lambda = 540$  нм,  $\tau = 11$  нс), так и при нерезонансном возбуждении высокоэнергетичных экситонов в компонентах CdSe и CdTe третьей гармоникой Nd<sup>3+</sup>:YAP-лазера (длина волны 360 нм, длительность импульса около 9 нс). В качестве зондирующего излучения использовалось широкополосная ФЛ красителей Кумарин-120, Кумарин-7, Кетон Рэд и Оксазин-720 (охватывающие спектральный диапазон от 410 нм до 780 нм), возбуждаемые третьей гармоникой лазера (Рисунок 4.13). Линейный и нелинейный спектры пропускания измерялись с применением каждого красителя отдельно, после чего производилось совмещение соответствующих спектральных интервалов.

Для изменения интенсивности накачки использовались нейтральные фильтры, позволяющие варьировать изменение интенсивности возбуждающих импульсов второй гармоники от 1 кВт/см<sup>2</sup> до 14 МВт/см<sup>2</sup> и третьей гармоники от 8 кВт/см<sup>2</sup> до 3 МВт/см<sup>2</sup>. Лазерный луч накачки фокусировали для достижения заданной интенсивности, минимальный размер пятна накачки был ограничен размером пятна зондирования. Импульсы накачки и

зондирования пересекались в кювете с коллоидным раствором синхронизировано по времени. Ввиду того, что время излучательной рекомбинации экситонов в нанотетраподах CdTe/CdSe составляет порядка десятков наносекунд [8], в эксперименте был реализован квазистационарный режим возбуждения. Спектры пропускания и спектры ФЛ коллоидного раствора нанотетраподов при комнатной температуре измерялись с помощью CCD-камеры, совмещенной с полихроматором SpectraPro 2300i. Концентрация тетраподных нанокристаллов, растворённых в гексане, составляла около  $10^{17}$  см<sup>-3</sup>.

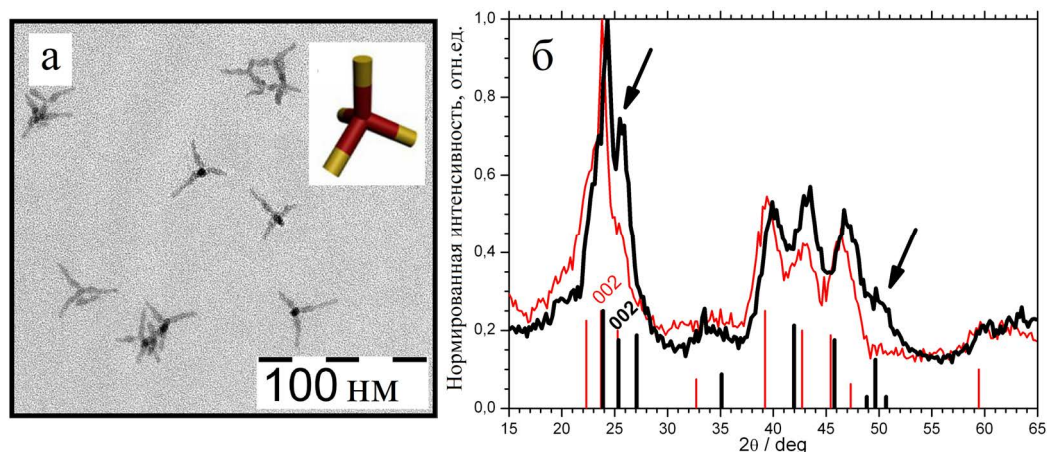


Рисунок 4.12 – а) ПЭМ-изображение нанотетраподов CdTe/CdSe; на вставке показан эскиз исследуемого нанотетрапода: красным цветом продемонстрированы ядро и ножки, жёлтым цветом показаны наконечники; б) рентгеноструктурный анализ: тетраподов CdTe – красная линия и гетероструктур CdTe/CdSe – чёрная линия; чёрные стрелки указывают на наиболее очевидные различия рентгеновских спектров (предоставлено группой Р.Б. Васильева, факультет наук о материалах МГУ им. М.В.Ломоносова) [146]

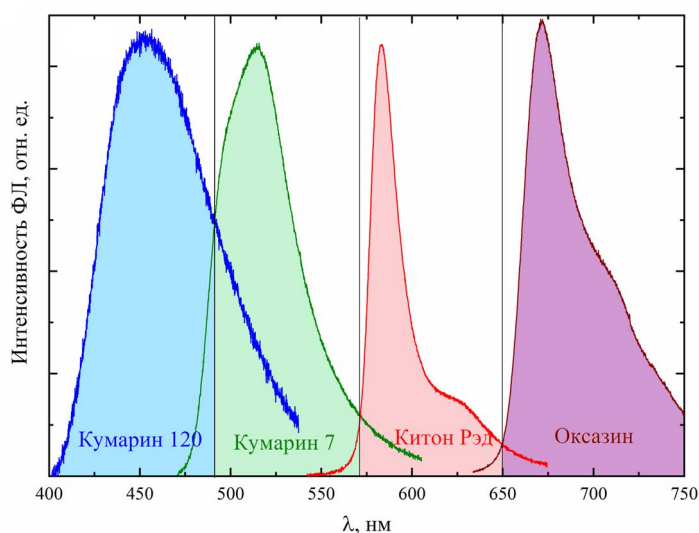


Рисунок 4.13 – спектры ФЛ красителей Кумарин 120, Кумарин 7, Кетон Рэд и Оксазин-720 используемых в качестве зондирующего излучения

### 4.3.2 Особенности спектров фотолюминесценции коллоидных растворов нанотетраподов CdTe/CdS

В спектре поглощения коллоидного раствора нанотетраподов CdTe/CdSe хорошо разрешены два максимума на длинах волн 576 нм и 646 нм (Рисунок 4.14). Данные максимумы соответствуют нижним по энергии экситонным переходам ( $1S_{h3/2} - 1S_e$ ) в компонентах CdTe и CdSe гетероструктурных нанотетраподов. Наличие наконечников CdSe экспериментально подтверждается появлением дополнительной особенности в коротковолновой области линейного спектра поглощения. Появление двух хорошо разрешённых пиков поглощения примерно равной амплитуды, соответствующих компонентам CdTe и CdSe нанотетраподов, является следствием сопоставимого количества материала CdTe и CdSe в каждом нанокристалле.

Дополнительная особенность в длинноволновой части спектра поглощения (красная линия на Рисунке 4.14) соответствует поглощению на непрямом экситонном переходе, который является типичным для гетероструктурных нанокристаллов CdTe/CdSe типа II (нанотетраподы [145, 146], наностержни [141, 142], наногантели [143]). Соответствующая полоса поглощения, характеризующаяся состоянием с переходом заряда («charge-transfer» (СТ) – СТ-состояния), связана с пространственно разделёнными носителями заряда в разных компонентах нанотетраподов. В литературе формирование СТ-состояний в гетероструктурных нанокристаллах описывается в рамках теории Маркуса-Хаша [142]. В некоторых случаях СТ-состояния чрезвычайно трудно обнаружимы и поэтому слабо заметны в спектрах поглощения [145]. Тем не менее, хорошо разрешённая линия излучения была обнаружена в спектрах ФЛ исследуемых нанотетраподов в ближней инфракрасной спектральной области (Рисунок 4.15).

Изменение спектров ФЛ нанотетраподов CdTe/CdSe с ростом интенсивности накачки представлено на Рисунке 4.15. Диаграмма уровней энергии нанокристаллов CdTe/CdSe представлена на Рисунке 4.16. Величина отстройки валентной зоны и зоны проводимости в нанокристаллах CdTe/CdSe рассчитывались с использованием спектров поглощения и ФЛ (Рисунок 4.14 и Рисунок 4.15) и с учётом результатов, представленных в работе [552]. Энергетическая диаграмма далее будет дополнительно использована для объяснения исследуемых оптических процессов, происходящих при лазерном возбуждении нанотетраподов. Три хорошо разрешённых максимума были экспериментально обнаружены в спектрах ФЛ коллоидных нанотетраподов CdTe/CdSe при однофотонном возбуждении интенсивными лазерными импульсами экситонов (Рисунок 4.15).

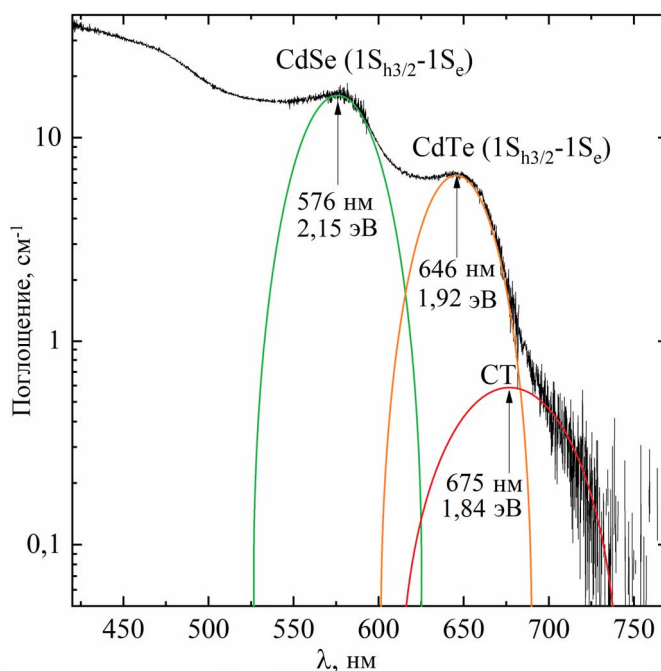


Рисунок 4.14 – линейный спектр поглощения нанотетраподов CdTe/CdSe; по аппроксимации спектров получены зоны с гауссовым распределением плотности заряда, соответствующие экситонному поглощению компонент CdSe и CdTe (зелёные и жёлтые линии, соответственно) и поглощению СТ-состояний (красная линия) [551]

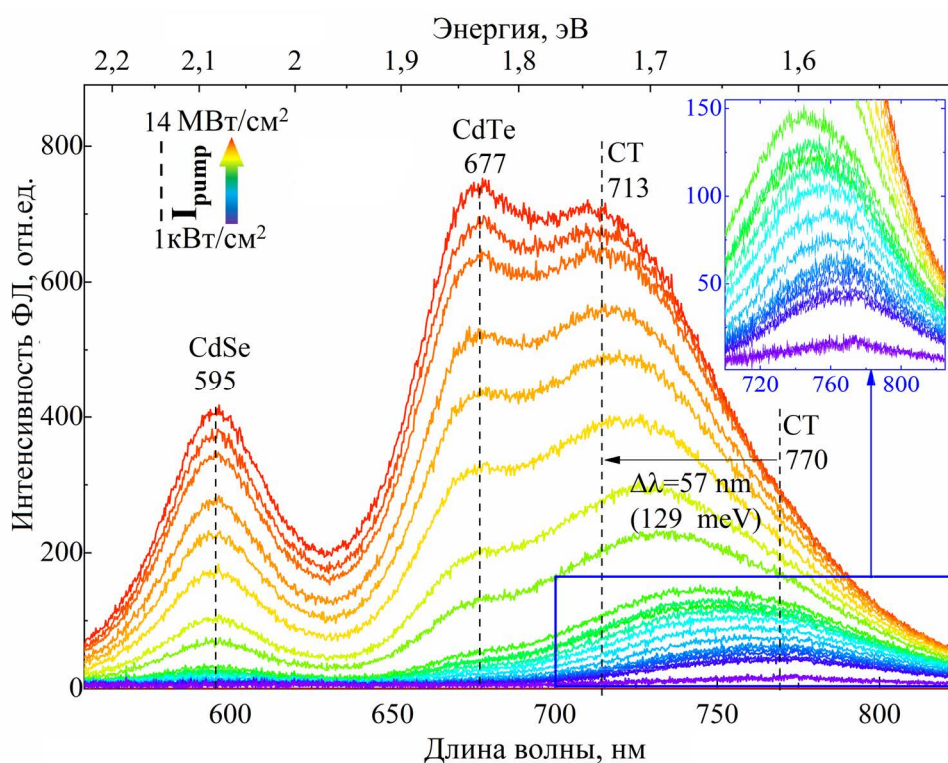


Рисунок 4.15 – спектры ФЛ коллоидного раствора нанотетраподов CdTe/CdSe для различных интенсивностей возбуждения; на вставке изображена ФЛ СТ-состояний при низких интенсивностях возбуждения [551]

Образование интенсивной линии в спектре ФЛ в диапазоне длин волн от 650 нм до 850 нм связано с процессами излучательной рекомбинации СТ-состояний пространственно разделённых электронов и дырок, локализованных в компонентах CdTe и CdSe нанокристаллов (пунктирная красная стрелка на рисунке 4.16). ФЛ СТ-состояний определяется процессами рекомбинации через границу раздела компонент CdTe и CdSe и связана с рекомбинацией электронов, находящихся на уровне  $1S_e$  в ножках CdTe и дырками, находящихся на уровне  $1S_{h3/2}$  в наконечниках CdSe [146]. Граница между CdSe и CdTe сформирована таким образом, что нижний уровень зоны проводимости локализован в CdTe, а нижний уровень валентной зоны локализован в CdSe, что фактически приводит к пространственному разделению зарядов [8]. Электроны могут релаксировать с более высоких уровней энергии, локализованных в компоненте CdSe, до нижнего уровня энергии, локализованного в компоненте CdTe, и дырки релаксируют с более высоких уровней энергии CdTe до более низких уровней энергии, локализованных в компоненте CdSe (коричневые стрелки на рисунке 4.16). Рекомбинация происходит через туннельный барьер. Из-за пространственного разделения носителей заряда электронам, локализованным в компоненте CdTe необходимо осуществить туннелирование через высокий потенциальный барьер, чтобы рекомбинировать с дырками, локализованными в компоненте CdSe. Таким образом, процессы рекомбинации, соответствующие непрямым переходам (ФЛ СТ-состояний), характеризуются медленным темпом с типичными времена около  $0,4 \div 0,7$  мкс [143].

Прямые переходы в компонентах CdTe и CdSe обнаружены даже при умеренных интенсивностях возбуждения [551]. Два максимума в спектрах ФЛ на длинах волн 595 нм и 677 нм соответствуют излучательной рекомбинации основных нижних по энергии экситонных состояний  $1S_{h3/2} - 1S_e$  в компонентах CdSe и CdTe, соответственно (зелёные и оранжевые стрелки на Рисунке 4.16). Сравнивая положения пиков в спектре ФЛ с положениями максимумов в спектре линейного поглощения, были оценены значения Стоксовых сдвигов для компонент CdTe и CdSe нанокристаллов CdTe/CdSe. Было обнаружено, что Стоксов сдвиг составляют около 19 нм (0,07 эВ) в компоненте CdSe и 31 нм (0,09 эВ) в компоненте CdTe. Измеренные значения Стоксовых сдвигов хорошо согласуются с ранее опубликованными значениями для наностержней на основе CdSe [500] и нанотетраподов CdTe [553, 554]. Интенсивность экситонной ФЛ, связанной с компонентой CdSe, значительно меньше, чем интенсивность экситонной ФЛ, связанной с компонентой CdTe при равных условиях возбуждения. Такое различие в интенсивностях ФЛ может быть связано с соотношением количества вещества между материалами CdTe и CdSe в каждом нанотетрапode. Из рисунка

4.12а было рассчитано, что количество вещества CdTe, которое образует ядро и ножки нанотетраподов, больше, чем количество CdSe в наконечниках.

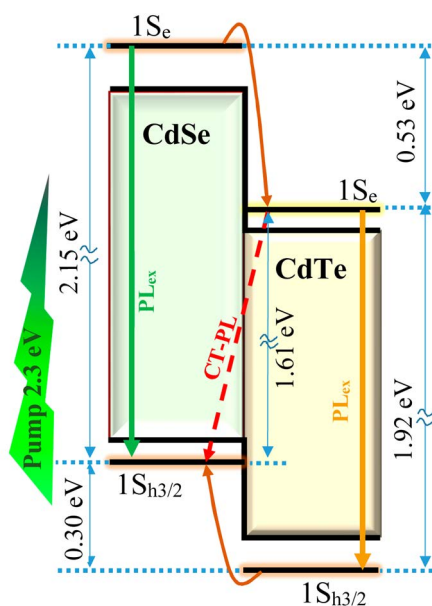


Рисунок 4.16 – схематичное изображение уровней энергии гетероструктурного нанокристалла CdTe/CdSe типа-II: зелёная и оранжевая вертикальные стрелки, а также наклонная пунктирная красная стрелка соответствуют экситонной ФЛ в компонентах CdSe и CdTe, а также ФЛ СТ-состояний, соответственно, при возбуждении экситонов в нанотетраподах фотонами с энергией 2,3 эВ; коричневые стрелки обозначают релаксацию электронов с уровня энергии  $1S_e$ , локализованного в компоненте CdSe, до более низкого уровня энергии, локализованного в компоненте CdTe, и дырок с уровня энергии  $1S_{h3/2}$ , локализованного в компоненте CdTe до более низкого уровня энергии, локализованного в компоненте CdSe [551]

Дополнительно измерялась зависимость спектров ФЛ нанотетраподов CdTe/CdSe от интенсивности возбуждения. Интенсивности максимумов PL всех трёх линий излучения увеличиваются с ростом интенсивности накачки и окончательно насыщаются (Рисунок 4.17а). Насыщение интенсивности ФЛ СТ-состояний происходит при более низких значениях интенсивности накачки ( $I_s \approx 5 \text{ MW/cm}^2$ ) (красная линия на Рисунке 4.17а), чем насыщение интенсивности экситонной ФЛ в компоненте CdSe  $I_s \approx 12 \pm 1,5 \text{ MW/cm}^2$  (чёрная линия на Рисунке 4.17а) и в компоненте CdTe  $I_s \approx 9 \pm 1,5 \text{ MW/cm}^2$  (синяя линия на Рисунке 4.17а). Скорость релаксации возбуждённых экситонов в исследуемых тетраподных нано-гетероструктурах типа-II определяется несколькими процессами – прямой релаксацией экситонов в компонентах CdSe и CdTe, рекомбинацией пространственно разделённых зарядов

(ФЛ СТ-состояний) и Оже-рекомбинацией, протекающей при высоких интенсивностях возбуждения. Исследования кинетики релаксации в таких гетероструктурных нанокристаллах широко представлены в литературе.

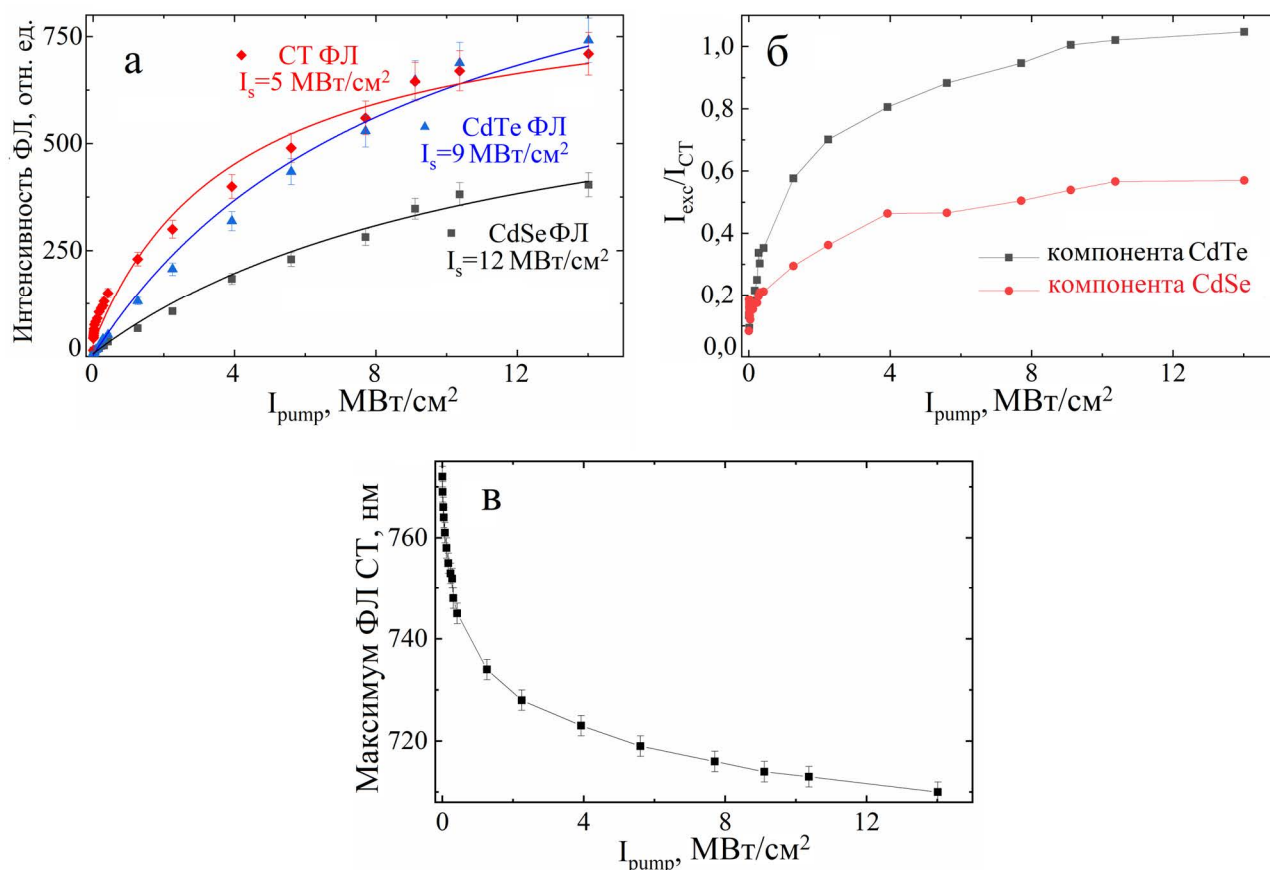


Рисунок 4.17 – а) зависимость интенсивности максимумов ФЛ от интенсивности накачки: красная линия и ромбы соответствуют ФЛ СТ-состояний, синяя линия и треугольники соответствуют экситонной ФЛ в компоненте CdTe, чёрная линия и квадраты соответствуют экситонной ФЛ в компоненте CdSe; б) зависимость отношения интенсивности экситонной ФЛ в компоненте CdTe (синяя линия и треугольники) к интенсивности ФЛ СТ-состояний (чёрная линия и квадраты) и экситонной ФЛ в компоненте CdSe к интенсивности ФЛ СТ-состояний (красная линия и круги) от интенсивности накачки; в) зависимость длины волны максимума ФЛ СТ-состояний от интенсивности накачки [551]

Длительность излучательной рекомбинации на прямых экситонных переходах характеризуется величинами  $\approx 10 - 40 \text{ нс}$  (при комнатной температуре) как для однокомпонентных КТ CdSe и CdTe [545-547] и для нано-гетероструктур CdSe/CdTe [142, 143, 555]. Релаксация пространственно разделенных зарядов (ФЛ СТ-состояний) составляет около 0,4-0,7 мкс [142, 143, 555]. Для двумерных наноструктур CdSe/CdTe типа-II (наноластинки)

было продемонстрировано, что электронно-дырочное разделение также значительно замедляет темп Оже-рекомбинации, приводя к увеличению времени жизни трионов до значений около 70 нс и биэкситонов до значений около 11 нс [556]. Кроме того, в литературе изучена сверхбыстрая внутризонная релаксация экситонов в гетероструктурных нанотетраподах CdSe/CdTe [8]. Насыщение интенсивности ФЛ СТ-состояний происходит гораздо при более низкой интенсивности возбуждения по сравнению с насыщением экситонной ФЛ в доменах CdSe и CdTe из-за значительной разницы во времени жизни излучательной рекомбинации СТ-состояний ( $\sim 0,4-0,7$  мкс [143]) и экситонной ФЛ в доменах CdSe и CdTe ( $\sim 0,02-0,04$  мкс [8, 143]). Насыщение ФЛ указывает на влияние процесса заполнения состояний, конкурирующего с процессом Оже-рекомбинации, доминирующей при высоких интенсивностях накачки и ограничивающей интенсивность излучательной рекомбинации. С ростом интенсивности возбуждения изменяется отношение интенсивностей ФЛ в доменах CdSe и CdTe и ФЛ СТ-состояний (рисунок 4.17б). При низком уровне накачки интенсивность ФЛ, связанной с прямым экситонным переходом в компоненте CdTe, существенно ниже интенсивности ФЛ СТ-состояний, но при росте интенсивности накачки достигает значений, превышающих значения интенсивности ФЛ СТ-состояний. Это связано со значительно отличающимися временами жизни прямого экситонного состояния и СТ-состояния, что приводит к различным интенсивностям насыщения, как было упомянуто ранее.

#### *4.3.3 Перестраиваемый синий сдвиг фотолюминесценции в нанотетраподах CdTe/CdSe*

Важной особенностью измеренных спектров ФЛ стал измеренный значительный синий сдвиг максимума ФЛ СТ-состояний ( $\Delta\lambda = 57 \pm 1$  нм или  $\Delta E = 129 \pm 5$  мэВ) с ростом интенсивности возбуждения, сопровождающийся выходом на постоянное значение [551] (рисунок 4.17в). Стоит отметить, что при низких температурах ( $T < 2K$ ) подобная особенность, связанная с перестраиваемыми люминесцентными процессами через непрямой зазор, была ранее обнаружена в легированных сверхрешётках на основе GaAs. Данное явление было связано с контролируемым сдвигом люминесценции через непрямой оптический переход и было объяснено с помощью простой модели, основанной на классической оценке кинетики релаксации фотовозбуждённых носителей в  $k$ -пространстве и реальном пространстве [557]. В нашем случае стоит поподробнее остановиться на понятии экситонов и вспомнить особенности экситонов в низкоразмерных структурах, энергия связи которых многократно увеличивается по сравнению с объёмными материалами и позволяет им существовать при комнатных температурах. Ножки тетраподных гетероструктур можно



рассматривать как одномерные наноструктуры. Говоря об экситонах в одномерных наноструктурах, коими можно представить отростки тетраподных гетероструктур, основное состояние экситона коллапсирует до нулевого радиуса и бесконечной энергии связи [100]. Для реальной квантовой нити с малым диаметром энергия связи увеличивается, а эффективный радиус экситонов вдоль нити уменьшается. При низких интенсивностях возбуждения, то есть для случая, когда количество поглощённых тетраподом фотонов не превышает одного фотона на его каждую ножку, радиус локализации одномерного экситона и энергию связи экситона можно записать следующим образом [100]:

$$a_{exc}^{1D} = \frac{1}{2} \sqrt[3]{a_{ex}^{3D} d^2}, \quad (4.6)$$

$$E_{exc}^{1D} = \frac{e^2}{\sqrt{\epsilon_s \epsilon_l} d} \sqrt{2 \log \frac{\epsilon_s}{\epsilon_l}}, \quad (4.7)$$

где  $a_{exc}^{3D}$  - радиус экситона в объёмном полупроводнике,  $d$  - диаметр ножки тетрапода,  $e$  - заряд электрона,  $\epsilon_s$  - диэлектрическая проницаемость полупроводника и  $\epsilon_l$  - диэлектрическая проницаемость изолятора, окружающего полупроводниковую наноструктуру. Радиус экситона в исследуемой нано-гетероструктуре был оценен  $a_{exc}^{1D} \approx 1,8$  нм с энергией связи  $E_{exc}^{1D} \approx 0,13$  eV при низкой плотности экситонов.

Обнаруженный сдвиг ФЛ СТ-состояний (рисунок 4.17в) практически совпадал с данным оценочным значением энергии связи экситонов. Таким образом, можно сделать вывод, что радиус экситона увеличивается с ростом плотности экситонов в нанотетрапode до тех пор, пока электрон и дырка практически перестают быть связанной частицей. Результатом увеличения интенсивности возбуждения является рост плотности экситонов в каждой тетраподной наногетероструктуре, что приводит к заполнению фазового пространства экситонов, сопровождающемуся ростом радиуса экситона. Это приводит к уменьшению поглощения экситонных переходов и значительному синему сдвигу ФЛ СТ-состояний. При увеличении числа экситонов на тетраподную наногетероструктуру существует два конкурирующих процесса, ответственных за связывание электрона и дырки, и которые хорошо выражены с ростом числа экситонов на нанотетрапод. Электрон и дырка притягиваются, образуя экситон, но при этом, кулоновское отталкивание между парами электрон-электрон и дырка-дырка противодействует образованию экситона. Таким образом, увеличение количества экситонов в каждом тетрапode приводит к равновесному распределению заряда вдоль отростков и увеличению радиуса экситона и, соответственно, уменьшению энергии экситона вплоть до образования свободных электронов и дырок.

Используя формулу для потенциала взаимодействия электрона и дырки в квантовой нити, которая линейно зависит от межчастичного расстояния  $z$  [100]:

$$V(z) = \frac{e^2}{\sqrt{\varepsilon_s \varepsilon_I d}} \left( \sqrt{2 \log \frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_I}} - \sqrt{\frac{\varepsilon_I |z|}{\varepsilon_s d}} \right), \quad (4.8)$$

было оценено отношение энергий связи экситона при слабом возбуждении и при наличии эффекта заполнения фазового пространства:

$$\frac{E_{exc}^{max}(z_{min})}{E_{exc}^{min}(z_{max})} = \frac{\left( \sqrt{2 \log \frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_I}} - \sqrt{\frac{\varepsilon_I |z_{min}|}{\varepsilon_s d}} \right)}{\left( \sqrt{2 \log \frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_I}} - \sqrt{\frac{\varepsilon_I |z_{max}|}{\varepsilon_s d}} \right)} \approx 10, \quad (4.9)$$

где использовались следующие параметры:  $z_{min} = a_{exc}^{1D} = 1,8$  нм – радиус экситона в одномерном полупроводнике при низком уровне возбуждения,  $z_{max} = 5$  нм – радиус экситона при слабой связи с энергией значительно меньше, чем  $kT$  ( $E_{exc}^{1D*} \cong kT/2$ ,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T = 300$  K). Энергия связи экситонов может падать примерно с 0,13 эВ до 0,01 эВ, что совпадает с экспериментальными результатами.

Измеренная тенденция стремления максимума длины волны ФЛ СТ-состояний к постоянному значению с ростом интенсивности возбуждения (рисунок 4.17в) непосредственно может свидетельствовать об образовании свободных электронов и дырок в нанотетраподах. Их энергия связи стремится к нулю для высокой плотности возбуждённых носителей в нанокристаллах. Важно отметить, что, как и положение максимума ФЛ СТ-состояний, так и величина зависящего от накачки синего сдвига могут изменяться варьированием диаметра ножек нанотетраподов.

Ряд других эффектов также может приводить к перестройке энергии перехода СТ-состояний, но величины всех этих эффектов значительно меньше, чем величина механизма, обсуждаемого выше. Синий сдвиг спектров ФЛ также может быть результатом образования наведённого поля на границе между CdTe-рычагами и CdSe-наконечниками [50]. Обычно для нанокристаллов типа II электроны и дырки локализуются на разных сторонах границы раздела двух материалов и накапливаются ближе к границе раздела с увеличением мощности возбуждения. Пространственное разделение электронов и дырок приводит к образованию внутреннего электрического поля, которое индуцирует изгиб зоны на границе раздела.

#### 4.3.4 Формирование нелинейно-оптического отклика от компонент гетероструктурных нанотетраподов CdTe/CdSe

При низких интенсивностях возбуждения излучение, связанное с прямым экситонным переходом в компоненте CdSe тетраподных нанокристаллов CdTe/CdSe ранее не обнаруживалось [146], но было обнаружено при условиях возбуждения, используемых в данном эксперименте. Как упоминалось выше, если среднее количество генерируемых электронно-дырочных пар на одну ножку каждого нанотетрапода превышает единицу, то возможно протекание нелинейных процессов, соответствующих режиму генерации мультиэкситонов, что в свою очередь может приводить к заполнению фазового пространства экситонов, экранировке экситонов и поглощению возбуждёнными экситонами [465].

Дополнительно нелинейный оптический отклик нанотетраподов CdTe/CdSe был изучен при однофотонном возбуждении экситонов. Особенности нелинейного поглощения исследуемых образцов коллоидных нанокристаллов CdTe/CdSe были выявлены по спектрам дифференциального пропускания на заданной длине волны:  $DT(\lambda, I) = \frac{T(\lambda, I) - T_0(\lambda)}{T_0(\lambda)}$  (формула 2.1). Спектры дифференциального пропускания для различных интенсивностей накачки показаны на Рисунке 4.18. На спектрах дифференциального пропускания хорошо разрешимы набор пиков, указывающих на изменение поглощения соответствующих экситонных переходов в нанотетраподах CdTe/CdSe. Формирование в спектрах дифференциального пропускания максимумов объясняется эффектом заполнения состояний в исследуемых нанокристаллах CdTe/CdSe (Рисунок 4.18а). Форма спектров дифференциального пропускания является результатом суперпозиции просветления экситонных переходов в различных компонентах гетероструктурных нанокристаллов CdTe/CdSe (Рисунок 4.18б), которые подтверждают измеренные полосы ФЛ, связанные, как с прямыми излучательными экситонными переходами в компонентах нанотетраподов, так и с ФЛ на непрямом оптическом переходе СТ-состояния. Хорошо разрешённые пики в спектрах на длинах волн 642 нм и 578 нм соответствуют переходам между основным электронным уровнем  $1S_e$  и основным дырочным уровнем  $1S_{h3/2}$  в наконечниках CdSe, ядре и ножках CdTe. Положения соответствующих разрешённых экситонных переходов обозначены гауссовыми контурами (Рисунок 4.18б, красный и жёлтый цвета для компонент CdTe и CdSe, соответственно), интенсивность которых указывает на относительную силу осциллятора каждого из экситонных переходов.

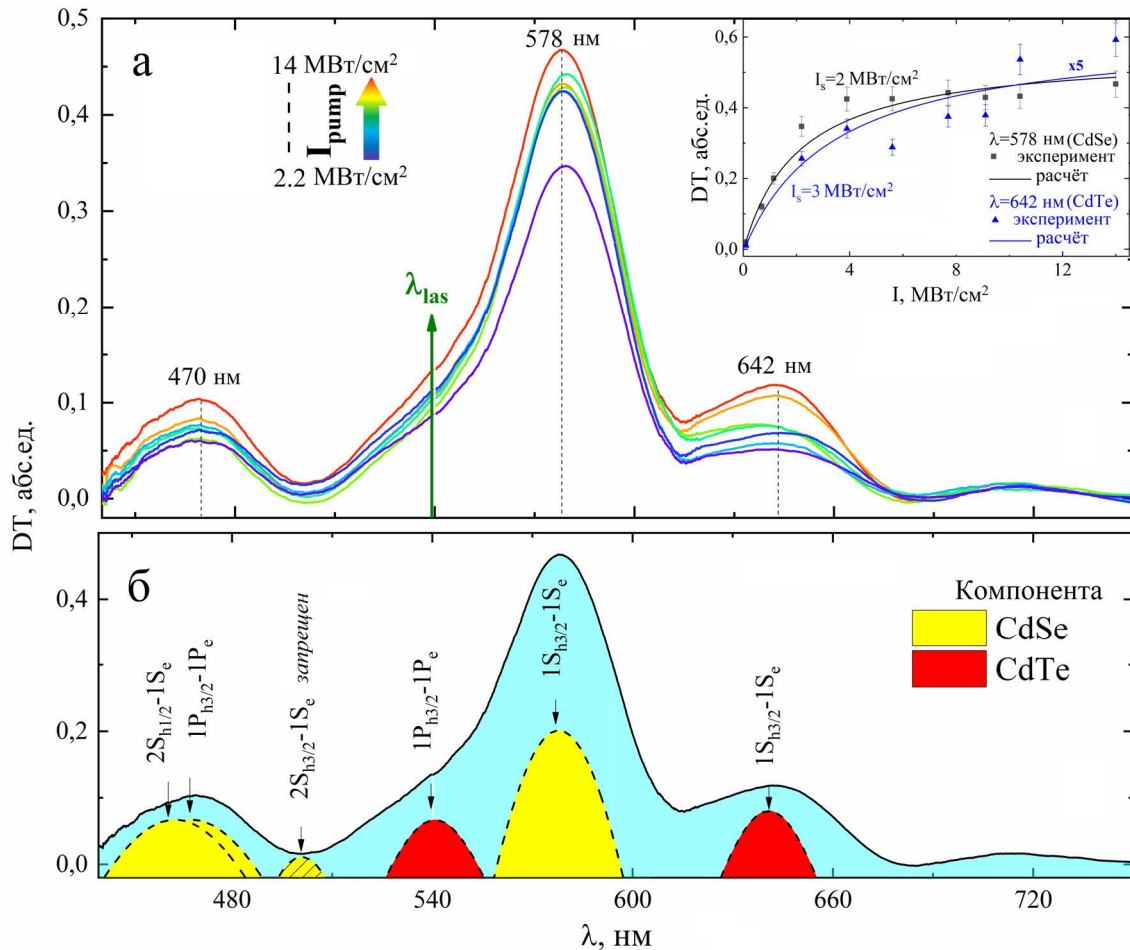


Рисунок 4.18 – а) спектры дифференциального пропускания растворов нанотетрапедов CdTe/CdSe для различных интенсивностей накачки (на вставке представлены зависимости интенсивности максимумов спектров дифференциального пропускания от интенсивности накачки для основных экситонных переходов в компонентах CdTe и CdSe); б) спектры дифференциального пропускания при максимальной интенсивности накачки с обозначением нижних экситонных переходов для каждой компоненты нанотетрапедов [551]

Насыщение поглощения было выявлено для основных экситонных переходов обеих компонент (вставка на Рисунке 4.18а). Измеренные интенсивности насыщения составляют около  $I_s \approx 2 \text{ MW/cm}^2$  и  $I_s \approx 3 \text{ MW/cm}^2$  для компонент CdSe и CdTe соответственно. Просветление основного экситонного перехода в CdSe-компоненте является более выраженным из-за большей силы осциллятора самого низкого экситонного перехода в CdSe-компоненте по сравнению с CdTe-компонентой. Насыщение спектров поглощения происходит при более низких интенсивностях возбуждения, чем для спектров ФЛ (Раздел 4.2.2), предположительно ввиду быстрого захвата носителей на уровни ловушек [230].

Ранее было показано, что наличие поверхностных состояний может приводить к смешению тёмных и светлых экситонных состояний, значительно снижающих время жизни ФЛ тёмного экситона, таким образом, неглубокие уровни ловушек могут выступать в качестве резервуара для основного экситонного перехода, накапливая поглощённую энергию. Аналогично, интенсивность насыщения ФЛ в несколько раз превышает интенсивность насыщения поглощения, что ранее было изучено в нанопластинках CdSe [468] (раздел 3.4.3 и раздел 3.4.4). Такая особенность была объяснена быстрой каскадной релаксацией, вызванной экситон-экситонным взаимодействием и поглощением типа Друде (поглощением возбуждёнными носителями). Это предположение было сделано ввиду просветления экситонных переходов с энергиями, превышающими энергию поглощённых фотонов. Для исследуемых в данной главе нанотетраподов также была выявлена модуляция пропускания высокоэнергетичных по сравнению с энергией фотонов накачки экситонных переходов, относящихся как к компоненте CdSe, так и CdTe. Обнаруженное свойство может указывать на то, что поглощение Друде может приводить к заполнению экситонных переходов, связанных с уровнями  $1P_{h3/2} - 1P_e$  и  $2S_{h1/2} - 1S_e$  (рисунок 4.18б), что позволяет накапливать энергию в нанотетраподах для излучательной рекомбинации с нижнего экситонного уровня. Кроме того, существует несколько дополнительных эффектов, которые могут приводить к появлению множественных линий экситонного поглощения в спектрах дифференциального пропускания: просветление высокоэнергетических переходов, включающих электроны на уровне  $1S_e$  за счёт насыщения основного экситонного перехода; передача энергии между экситонами [465]; а также экситон-экситонное взаимодействие [468]. Так рост пропускания на длине волны накачки (540 нм) был связан с экситонным переходом, включающим в себя уровень электронов  $1P_e$  и дырочный уровень  $1P_{h3/2}$  в компоненте CdTe. Измеренное значительное энергетическое расстояние ( $\sim 400$  мэВ) между экситонными состояниями характерно для нанотетраподов CdTe благодаря их морфологии и электронной структуре [554, 558]. Также значительное изменение пропускания было измерено в коротковолновой области (около 470 нм), по сравнению с длиной волны возбуждения. Выявленное просветление в данном диапазоне относится к просветлению двух близкорасположенных экситонных состояний  $1P_{h3/2} - 1P_e$  и  $2S_{h1/2} - 1S_e$  [234] для компоненты CdSe. Просветление экситонного перехода с высокой энергией может быть объяснено передачей энергией между экситонами, аналогично тому, как это было описано в нанопластинках (Раздел 3.2), которое также ранее наблюдалось в легированных медью нанотетраподах [454] (в Разделе 4.1), и поглощением Друде фотонов экситонами.

## Основные результаты Главы 4

Установлены особенности взаимодействия лазерного излучения с коллоидными растворами нанотетраподов CdSe(Cu) в зависимости от уровня легирования медью при возбуждении экситонов наносекундными импульсами. Определена зависимость модуляции поглощения перехода  $1S_{h3/2} - 1S_e$  и интенсивности ФЛ от интенсивности возбуждения при различной концентрации примесных атомов. Линейный рост интенсивности экситонной ФЛ с одновременным ростом стокова сдвига и значительным увеличением пропускания экситонного перехода  $1S_{h3/2} - 1S_e$  при увеличении интенсивности возбуждения может указывать на влияние экситон-фононного взаимодействия, а также на рост вклада излучательной рекомбинации трионов.

При однофотонном возбуждении экситонов в нанотетраподах CdSe(Cu), интенсивность экситонной ФЛ линейно зависит от интенсивности накачки в диапазоне от 0,1 кВт/см<sup>2</sup> до 11 МВт/см<sup>2</sup>, при этом интенсивность широкой полосы (630-930 нм) медной ФЛ достигает насыщения при интенсивностях накачки около 0,1 МВт/см<sup>2</sup>. Установлено, что с увеличением количества легирующих атомов меди темп роста примесной ФЛ и интенсивности насыщения ФЛ увеличиваются. Данные особенности ФЛ легированных медью КТ объяснены эффектом заполнения долгоживущих медных состояний (~1 мкс).

Оцененное по спектрам дифференциального пропускания с учётом насыщения поглощения время излучательной рекомбинации экситонов в слабелегированных медью нанотетраподах CdSe(Cu) при комнатной температуре составило около 20 нс.

Высоколегированные медью нанотетраподы CdSe(Cu) характеризуются уменьшением примесной длинноволновой ФЛ и модуляции поглощения при увеличении введённых атомов меди, ввиду роста безызлучательной потери энергии, связанной с концентрационным механизмом тушения ФЛ, захватом носителей на дефекты, образованные при вхождении атомов меди в кристаллическую структуру нанокристалла, а также ухудшением его пассивации.

В коллоидных растворах высоколегированных нанотетраподов CdSe(Cu) установлено уменьшение поглощения экситонного перехода  $1S_{h3/2} - 1S_e$  при увеличении интенсивности резонансного однофотонного возбуждения экситонов в результате процесса заполнения состояний. Обнаруженное просветление переходов  $1P_{h3/2} - 1P_e$  и  $2S_{h1/2} - 1S_e$  было объяснено заполнением уровня  $1S_e$ , а также заполнением дырочных уровней  $1P_{h3/2}$  и  $2S_{h1/2}$  при поглощении возбуждёнными носителями или в результате Оже-рекомбинации. Обнаружено наведённое поглощение экситонного перехода  $2S_{h1/2} - 1S_e$ , что объяснено

образованием индуцированного электрического поля, возникающего при заполнении носителями примесных уровней меди либо при разделении электронов и дырок в ядре и ножках нанотетрапода.

Были экспериментально изучены особенности ФЛ и нелинейно-оптические свойства гетероструктурных нанотетраподов CdTe/CdSe при однофотонного возбуждении экситонов. Был выявлен зависящий от накачки гигантский синий сдвиг линии ФЛ, связанной с непрямым переходом, который объяснён ростом радиуса экситона при заполнении фазового пространства экситонов. Кроме этого, было показано, что в спектрах ФЛ дополнительно появляются два хорошо разрешённых максимума, соответствующих ФЛ обоих компонент гетероструктурных нанокристаллов CdTe/CdSe при интенсивностях возбуждения, превышающих интенсивность насыщения непрямого экситонного перехода. Существование отдельных компонент ФЛ было подтверждено оптическими измерениями методом накачки и зондирования, который позволил измерить просветление экситонных переходов от обоих компонентов нанокристалла. При этом, насыщение ФЛ непрямого экситонного перехода реализуется при интенсивностях накачки на порядок меньше по сравнению с насыщением экситонной ФЛ в компонентах нанотетрапода.

## Глава 5 ПРОЦЕССЫ САМОДИФРАКЦИИ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ В КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРАХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdSe/ZnS

В данной главе изучены особенности явлений самовоздействия при однофотонном и двухфотонном возбуждении основного экситонного перехода в коллоидных КТ CdSe/ZnS двумя пикосекундными лазерными импульсами [559]. В сильнопоглощающих коллоидных растворах КТ проявляется самодифракция двух типов: самодифракция двух лазерных лучей на динамической ДР, формирующейся в результате пространственной периодической модуляции показателей преломления и/или поглощения; самодифракция на наведённой диафрагме, формирующейся в результате образования канала прозрачности при нелинейной модуляции поглощения основного экситонного перехода.

### 5.1 Самодифракция лазерного излучения при резонансном однофотонном возбуждении экситонов в квантовых точках CdSe/ZnS

#### 5.1.1 Описание эксперимента

Возбуждение в резонанс с энергией основного экситонного перехода было реализовано подбором размера КТ по измеренным спектрам поглощения (Рисунок 2.2) и спектрам ВФЛ (Рисунок 2.6). В данном эксперименте был применён образец коллоидных КТ CdSe/ZnS509. Длина волны возбуждения (вторая гармоника  $Nd^{3+}:YAG$ -лазера) соответствовала длинноволновому крылу поглощения для снижения влияния неоднородного уширения КТ, выделяя ограниченный подансамбль КТ наибольшего размера. Аналогичный метод возбуждения был использован в работе, посвящённой обнаружению «тёмных экситонов» в коллоидных КТ CdSe/ZnS [23]. Сильнопоглощающий коллоидный раствор на длине волны возбуждения  $\lambda_{ex}=532$  нм обладал концентрацией КТ CdSe/ZnS509 порядка  $10^{17}$  см<sup>-3</sup> (Рисунок 5.1) с линейным пропусканием около 3,5 % ( $\alpha = 35$  см<sup>-1</sup>).

Для исследования особенностей самодифракции двух лазерных импульсов на наведённой в коллоидном растворе КТ CdSe/ZnS динамической ДР была собрана экспериментальная установка. Схема установки представлена на Рисунке 5.2. Частота усиленного излучения  $Nd^{3+}:YAG$ -лазера (1), состоящего из цуга импульсов ( $\lambda = 1064$  нм,  $\tau = 35$  пс, аксиальный период  $T = 7$  нс), удваивалась в кристалле KDP (4), после чего излучение на основной частоте отрезалось фильтром СЗС-25 (5). Излучение второй гармоники интерференционным зеркалом (7) с коэффициентом отражения  $R=45\%$  разделялось на два луча ( $I_1, I_2$ ) и обладающих равной энергией при достижении коллоидного раствора КТ CdSe/ZnS (11).



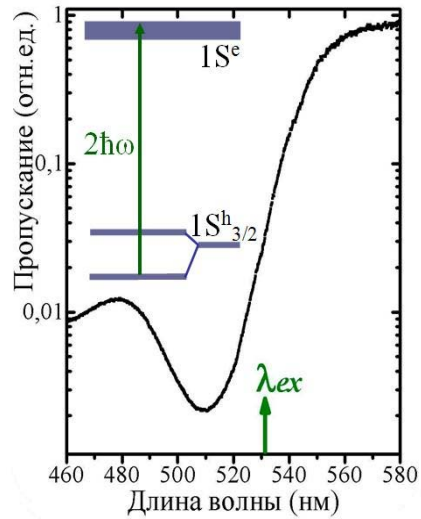
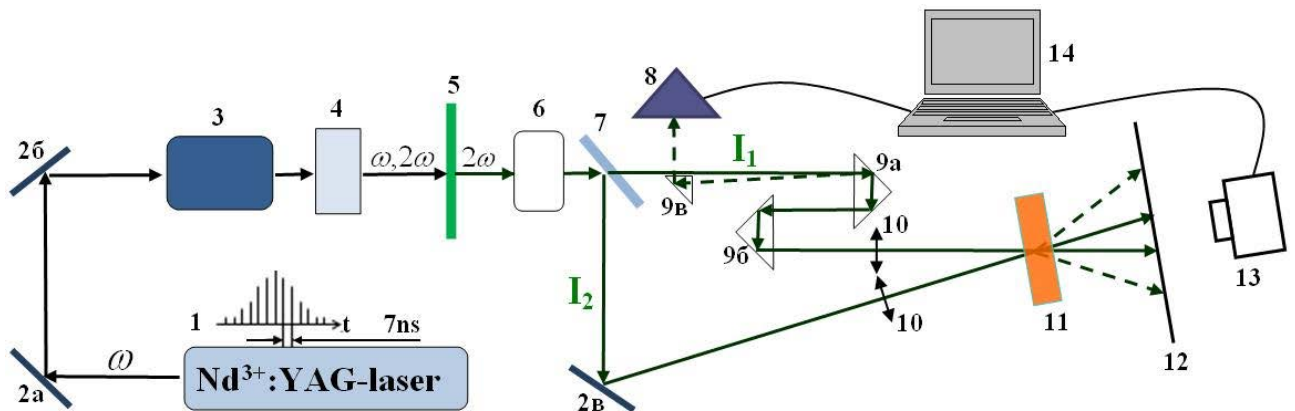


Рисунок 5.1 – спектр пропускания коллоидного раствора КТ CdSe/ZnS509 (толщина кюветы 1 мм, зелёная стрелка соответствует длине волны накачки); на вставке изображена упрощённая энергетическая схема возбуждения экситонного перехода  $1S_{h_{3/2}} \rightarrow 1S_e$  [424]



1 –  $Nd^{3+}$ :YAG-лазер – источник пикосекундных импульсов; 2а,2б – интерференционные зеркала ( $R_{\lambda=1064} = 99,9\%$ ); 2в - интерференционное зеркало ( $R_{\lambda=532} = 99,9\%$ ); 3 – Лазерный усилитель; 4 – нелинейный кристалл для удвоения частоты (KDP); 5 – цветной светофильтр СЗС-25; 6 – нейтральные светофильтры; 7 – диэлектрическое зеркало ( $R_{\lambda=532}=45\%$  при угле падения  $\alpha = 45^\circ$ ); 8 – ОРНІР, измеритель энергии; 9 – прямоугольные призмы; 10 – собирающие линзы ( $f = 160$  мм); 11 – кювета с коллоидным раствором КТ CdSe/ZnS; 12 – полупрозрачный экран; 13– фотокамера Nikon D70; 14 – компьютер

Рисунок 5.2 – схема экспериментальной установки, предназначенной для измерения особенностей самодифракции двух лазерных лучей на наведённой ими в коллоидном растворе КТ CdSe/ZnS дифракционной решётке [15]

Для совпадения по времени двух лазерных импульсов на пути луча  $I_1$ , прошедшего через зеркало 7, была установлена регулируемая линия оптической задержки, включающая в себя две призмы (9 а, б) и позволяющая с точностью до 1 пс совместить 35-пикосекундные лазерные импульсы во времени. Линзы (10) ( $f = 160$  мм) были использованы для увеличения интенсивности лазерных импульсов.

Энергия лазерного излучения определялась измерителем энергии OPHIR, на который призмой 9в направлялось излучение, отражённое от передней грани призмы 9а. Нейтральные светофильтры (6) использовались для изменения энергии возбуждающих образец двух импульсов, пересекающихся в кювете с КТ CdSe/ZnS (11). Полупрозрачный экран и кювета с коллоидным раствором были ориентированы перпендикулярно биссектрисе угла, образуемого лучами  $I_1$  и  $I_2$ . Изображение прошедших лучей, сохраняющих направления падающих, а также самодифрагированных лучей снимались фотоаппаратом Nikon D70 (13) при использовании полупрозрачного экрана (12)

### *5.1.2 Самодифракция на наведённой дифракционной решётке: особенности и обоснование*

При использовании установки, схема которой изображена на Рисунке 5.2, изучались особенности самодифракции двух интенсивных лазерных импульсов на наведённой ими ДР при резонансном возбуждении экситонов  $1S_{h3/2} \rightarrow 1S_e$  в КТ CdSe/ZnS509 (Рисунок 5.1). Фотография изображения лазерных импульсов на экране, полученных при их самодифракции, представлена на Рисунке 5.3. Измерение распределения интенсивности картины самодифракции осуществлялось фотокамерой Nikon D70 с линейной зависимостью регистрируемого сигнала от интенсивности света, сопряженной со специальной компьютерной программой.

Помимо двух импульсов  $I_{\pm 0}$  при прохождении кюветы раствором КТ CdSe/ZnS509, совпадающих по направлению с входными лучами  $I_0$ , сходящихся в кювете под углом  $\theta$ , образуются импульсы  $I_{\pm 1}$  и  $I_{\pm 2}$ . Лазерные импульсы, родившиеся в новых направлениях, относятся к лучам 1-го и 2-го порядков самодифракции на наведённой нестационарной ДР с периодом  $\Lambda = \frac{\lambda}{2 \sin(\theta/2)} \approx 1,46$  мкм (из Формулы (1.37),  $\theta = 21^\circ$ ). Поочередное перекрытие одного из лучей, пересекающихся в кювете с КТ, дифракционная картина исчезала, что подтверждает образование динамической ДР в коллоидном растворе КТ CdSe/ZnS509.

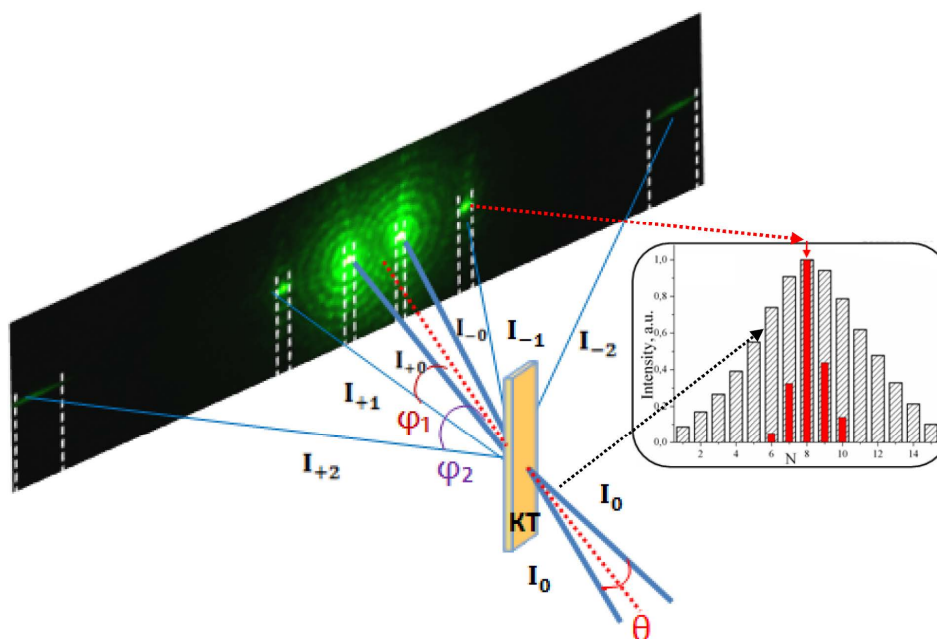


Рисунок 5.3 – схема возбуждения наведённой ДР в коллоидном растворе КТ CdSe/ZnS509 с образованием самодифрагированных лучей; на фотографии отображена дифракционная картина, образуемая при самодифракции лазерных импульсов; на вставке представлена измеренная гистограмма относительной интенсивности падающих (заштрихованные прямоугольники) и самодифрагированных (красные прямоугольники) импульсов [559]

Растворитель гексан вносит вклад в эффективность самодифракции, однако является несущественным. При максимальной интенсивности возбуждающих импульсов была измерена самодифракция при взаимодействии лазерных импульсов в чистом гексане без КТ, эффективность которой на несколько порядков ниже, чем в растворах КТ CdSe/ZnS (Рисунок 5.4). При этом в гексане образуется наведённая фазовая ДР ввиду периодического изменения показателя преломления в результате четырёхволнового смешения в прозрачной среде с нелинейной восприимчивостью третьего порядка ( $\chi_{\text{гекс}}^{(3)} \approx 2,3 * 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ erg}^{-1}$  [560]).

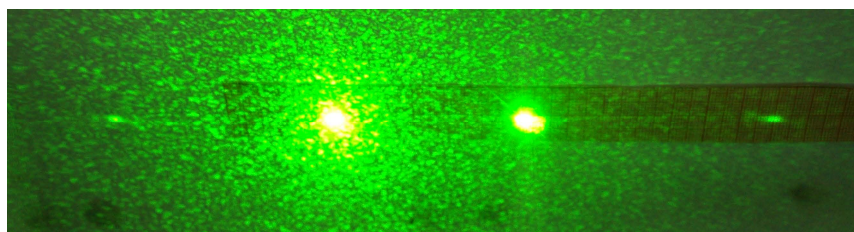


Рисунок 5.4 – изображение дифракционной картины при самодифракции пикосекундных лазерных импульсов в гексане в отсутствии КТ [15]

По измеренному расстоянию между кюветой и экраном и измеренному расстоянию между дифракционными максимумами на изображении, полученных на экране, были определены углы самодифракции. Рассчитанные по экспериментальным данным значения углов  $\varphi$  распространения 0-ого  $\varphi_0 \approx 10,5^\circ$ , 1-ого  $\varphi_1 \approx 33^\circ$  и 2-ого  $\varphi_2 \approx 67^\circ$  порядков самодифракции соответствуют значениям, рассчитанным по Формуле (1.36)  $\varphi_m = \arcsin \left[ (2m + 1) \sin \frac{\theta}{2} \right]$ . Согласно Формуле (1.36), в направлениях, обозначенных как  $I_{\pm 0}$ ,  $I_{\pm 1}$  и  $I_{\pm 2}$ , строго говоря, рождается по два дифрагированных импульса (Рисунок 5.5а), от каждого из входящих взаимодействующих лучей. При этом основной вклад в интенсивность излучения, образовавшегося в результате самодифракции в каждом из обозначенных направлений, вносят дифрагированные импульсы с наименьшим по модулю порядком самодифракции.

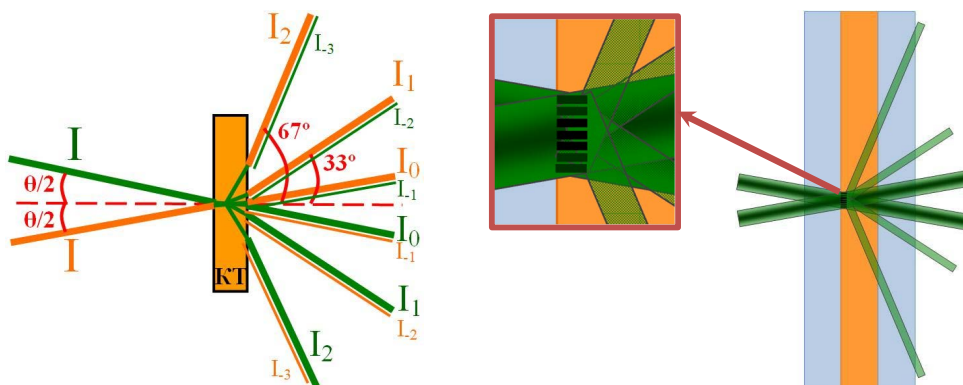


Рисунок 5.5 – слева: схема распространения падающих лучей и самодифрагированных лучей от -3-ого до 2-ого порядка; справа: схема формирования ДР около передней грани кюветы с коллоидным раствором КТ с обозначением самодифрагированных лучей (преломление на границах сред не учтено) [15]

За формирование наведённой нестационарной ДР может отвечать ряд физических процессов. В случае однофотонного резонансного возбуждения экситонов в КТ ультракороткими лазерными импульсами, периодическая модуляция поглощения образуется в результате эффекта заполнения состояний и низкочастотного штарковского сдвига энергии экситонного перехода в КТ CdSe/ZnS509 [11-13, 220, 561, 562] (подробно исследовано в Главе 2), приводящая к формированию динамической амплитудной ДР. В наведённом поле двух взаимодействующих плоских волн раствор КТ просветляется в максимумах стоячей интерференционной волны при условии насыщения экситонного поглощения. Таким образом, образуются периодически чередующиеся области практически прозрачного раствора на длине волны возбуждения, а в областях с минимальной интенсивностью интерференционного поля

раствор сохраняет низкое пропускание около 3%. Штарковский сдвиг спектра поглощения в образце коллоидных КТ CdSe/ZnS509 может конкурировать с процессом заполнения состояний, однако возбуждение в край неоднородно уширенной линии экситонного поглощения, по-видимому, не приводит к существенному росту поглощения. При нелинейной модуляции поглощения может проявляться нелинейная модуляция преломления в области оптического перехода [10], существенно возрастающая при небольшой расстройке частоты возбуждающего излучения вблизи резонанса. Таким образом, становится возможным формирование помимо нестационарной амплитудной ДР – фазовой ДР, ввиду периодической нелинейной модуляции (уменьшения) показателя преломления исследуемого коллоидного раствора КТ из-за небольшого сдвига от резонансной частоты возбуждающего излучения для максимального по концентрации подансамбля КТ, экситонный резонанс которых смещён в низкочастотную область (Рисунок 5.1).

Изображения лучей, прошедших через раствор КТ CdSe/ZnS509 и совпадающих по направлению с создающими динамическую ДР лучами, характеризуются формированием дифракционных колец, типичных для дифракции Френеля на круглой диафрагме (Рисунок 5.3). Распределение интенсивности по поперечному сечению данных лучей, а также число и интенсивность дифракционных колец зависит от интенсивности возбуждающих лучей. Образование дифракционных колец соответствует процессу самодифракции лучей на канале прозрачности. При пересечении у передней грани кюветы двух лазерных лучей с нормальным (гауссовым) распределением интенсивности по поперечному сечению формируется наведённая ДР (Рисунок 5.5б), на которой осуществляется самодифракция создавших её лучей. Самодифрагированные на ДР лучи, обладающие интенсивностью, достаточной для формирования каналов прозрачности, создают круглую диафрагму, на которой происходит самодифракция типа Френеля. Образование дифракционных колец даже для лазерных лучей, первого порядка  $I_{\pm 1}$  указывает на значительную эффективность процесса самодифракции (Рисунок 5.3). Интенсивность импульсов первого порядка  $I_{\pm 1}$  такова, что при их распространении через коллоидный раствор образуются каналы прозрачности и реализуется самодифракция на круглой апертуре.

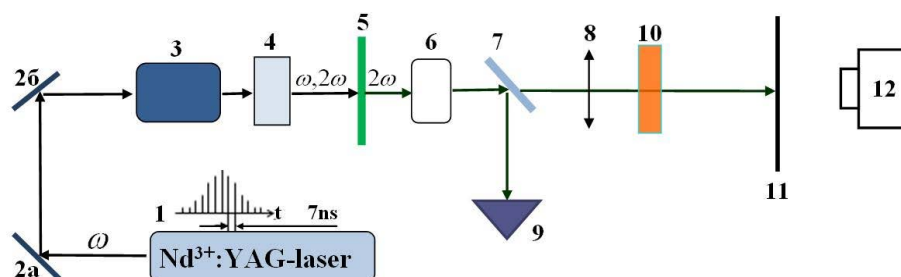
Эффективность самодифракции на нестационарной ДР резко уменьшалась при перемещении области взаимодействия лазерных лучей к задней грани кюветы от передней (Рисунок 5.5б), что объяснено сильным поглощением лучей, формирующих ДР. Интенсивность взаимодействующих лучей при прохождении через раствор КТ с высоким линейным поглощением, а также амплитуда наведённой ими стоячей волны существенно

снижаются, и как следствие, снижается модуляция показателей преломления и/или поглощения.

### 5.1.3 Самодифракция лазерного луча на наведённой диафрагме в коллоидном растворе квантовых точек CdSe/ZnS

Как было отмечено ранее, лазерные импульсы прошедшие через сильнопоглощающий раствор КТ CdSe/ZnS509, не изменив направление, формируют на экране изображения дифракционных колец, подобных при дифракции Френеля на круглой апертуре (Рисунок 5.3). При этом было установлено, что поперечное распределение интенсивности данных изображений определяло интенсивность входных лазерных импульсов.

Дополнительно был проведен эксперимент, позволяющий определить поперечное распределение интенсивности лазерного луча, прошедшего через раствор КТ в зависимости от его интенсивности на входе (Рисунок 5.6). Схема экспериментальной установки была создана для исследования процесса самодифракции лазерных лучей на наведённой круглой апертуре в результате формирования канала прозрачности в растворе нанокристаллов. До элемента 7 (зеркало с коэффициентом отражения  $R=45\%$ ) схема экспериментальной установки повторяет схему, описанную в Разделе 5.1.2 на Рисунок 5.2.



1 –  $Nd^{3+}$ :YAG-лазер; 2a,2б – диэлектрические зеркала ( $R_{\lambda=1064} = 99,9\%$ ); 3 – лазерный усилитель; 4 – нелинейный кристалл для удвоения частоты (KDP); 5 – цветной светофильтр СЗС-25; 6 – нейтральные светофильтры; 7 – диэлектрическое зеркало ( $R_{\lambda=532} = 45\%$  при угле падения  $\alpha = 45^\circ$ ); 8 – собирающая линза ( $f = 160$  мм); 9 – ОРНН, измеритель энергии; 10 – кювета с коллоидным раствором КТ CdSe/ZnS; 11 – полупрозрачный экран; 12 – Nikon D70, фотоаппарат

Рисунок 5.6 – схема экспериментальной установки, предназначенной для установления особенностей самодифракции на наведённой диафрагме в коллоидном растворе КТ

CdSe/ZnS509 [15]

Излучение  $Nd^{3+}:YAG$ -лазера, работающего в режиме пассивной синхронизации мод, представляло собой цуг пикосекундных импульсов. Зеркалом 7 излучение лазера разделялось на два луча, один из которых использовался для измерения энергии прибором OPHIR (9), а второй фокусировался собирающей линзой 8 ( $F = 160$  мм) в кювете с исследуемым коллоидным раствором КТ CdSe/ZnS509 (10). После взаимодействия с коллоидным раствором КТ ( $\alpha = 35$  см<sup>-1</sup>) изображение прошедшего лазерного луча формировалось на полупрозрачном экране (11) и снималось фотоаппаратом Nikon D70 (12). Фотография оцифровывалась специальной компьютерной программой.

На Рисунке 5.7а представлены фотографии дифракционных картин, сформированных при воздействии на образец тремя цугами импульсов, отличающимися входной энергией, и характеризуемыми интенсивностью максимального по энергии импульса из цуга: 1 – 0.12 ГВт/см<sup>2</sup>, 2 – 0.18 ГВт/см<sup>2</sup>, и 3 – 0.28 ГВт/см<sup>2</sup>. На дифракционных картинах хорошо разрешима последовательность тёмных и светлых колец. Выявленное поперечное распределение интенсивности объясняется самодифракцией на динамической круглой диафрагме, сформированной в результате образования канала прозрачности (на круглом «отверстии»). Образование канала прозрачности связано с насыщением поглощения экситонного перехода в КТ CdSe/ZnS509 в результате резонансного возбуждения высокоинтенсивными импульсами  $Nd^{3+}:YAG$ -лазера (вторая гармоника) [11-13, 220, 562, 563].

Напряжённость лазерного луча  $E$  в поперечном сечении характеризуется гауссовой функцией. Напряжённость поля резко увеличивается от периферии к центру по закону:  $E \sim \exp\left\{-\frac{2r^2 \ln 4}{w^2}\right\}$ , где  $r$  – радиальная координата,  $w$  – размер лазерного луча на полувысоте напряжённости. Локальная зависимость параметров среды от интенсивности распространяющихся в них электромагнитных волн устанавливает возможность процессов самовоздействия. Лазерное излучение с гауссовым распределением интенсивности в сечении, распространяясь в растворе нанокристаллов с высоким коэффициентом поглощения, формирует канал прозрачности из-за значительно просветления в его центре, при этом слабоинтенсивные периферийные области лазерного луча ослабляются в соответствии с высоким линейным поглощением. В результате взаимодействия с раствором КТ лазерный луч теряет свою периферийную часть ввиду высокого поглощения и существенно меньшей по сравнению с его центральной частью интенсивностью (эффект «обдирания луча» [564, 565]), что приводит к формированию канала прозрачности. Таким образом формируется динамическая круглая апертура, на которой происходит самодифракция луча, подобная дифракции Френеля.

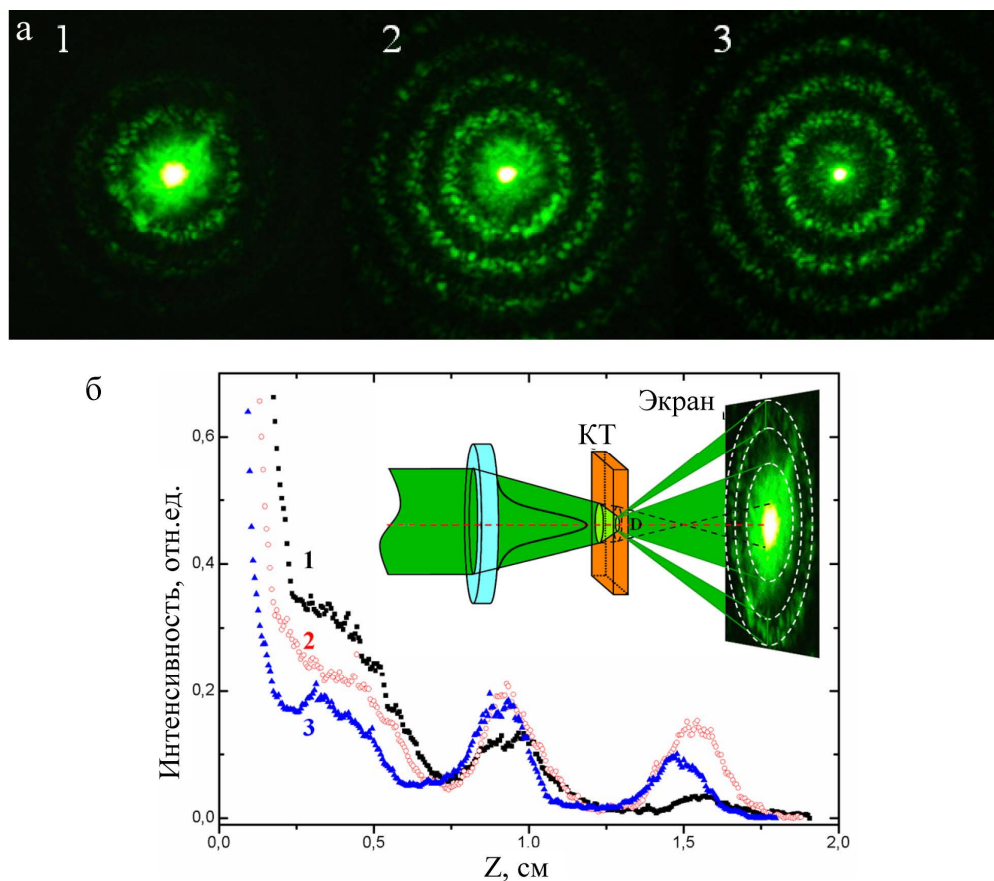


Рисунок 5.7 – распределение интенсивности по поперечному сечению самодифрагированных лучей в зависимости от интенсивности падающих лучей, формирующих канал прозрачности (1 –  $0.12 \text{ ГВт/см}^2$ , 2 –  $0.18 \text{ ГВт/см}^2$ , и 3 –  $0.28 \text{ ГВт/см}^2$ ): а – изображения на экране, б – графики (на вставке изображена схема распространения слабоинтенсивных импульсов из цуга, испытывающих только линейное поглощение – пунктирные линии, и высокоинтенсивных импульсов, создающих канал прозрачности и дифрагирующих на наведённой диафрагме – сплошные линии) [559]

Дифракционные картины (Рисунок 5.7а), образованные при прохождении лазерного излучения (вторая гармоника) через коллоидный раствор КТ CdSe/ZnS509 при трёх различных энергиях цугов импульсов, были оцифрованы при суммировании по 10-ти радиальным направлениям. Таким образом, были рассчитаны поперечные распределения интенсивностей лучей на выходе из коллоидного раствора КТ (Рисунок 5.7б). Лазерные импульсы с интенсивностью  $0.12 \text{ ГВт/см}^2$  и  $0.18 \text{ ГВт/см}^2$  (зависимости 1 и 2 на Рисунке 5.7б) при взаимодействии с коллоидным раствором КТ формируют распределение интенсивности с максимумом в центре дифракционной картины [559]. Картина самодифракции лазерного излучения с максимальной интенсивностью импульсов в цуге выше  $0.18 \text{ ГВт/см}^2$



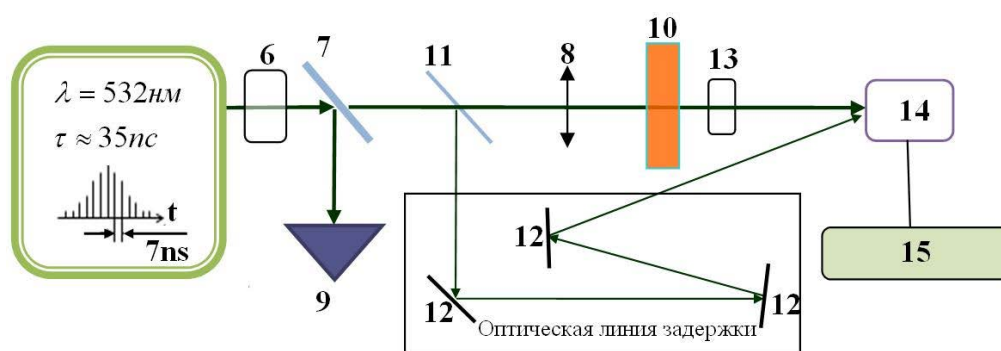
(зависимость 3 на Рисунке 5.7б) характеризуется тенденцией к минимуму интенсивности в центре. Данные распределения частично скрыты пересвеченным пятном в центре, образование которого объясняется линейным пропусканием низкоэнергетичных импульсов цуга. На вставке Рисунка 5.7б представлено направление распространения импульсов, энергии которых достаточно для формирования канала прозрачности и самодифракции на динамической диафрагме (сплошные линии), а также импульсов, энергии которых недостаточно для формирования канала прозрачности (пунктирные линии). Низкоинтенсивные импульсы распространяются через раствор КТ, испытывая только линейное поглощение, но их энергии после взаимодействия с коллоидными КТ и сконцентрированной в небольшом пятне, достаточно для пересвечивания центра дифракционной картины сформированной высоко интенсивными импульсами из цуга. Именно данное обстоятельство объясняет тенденцию к формированию минимума в центре дифракционной картины при интенсивности импульсов второй гармоники лазера  $0.28 \text{ ГВт/см}^2$  (зависимость 3 на Рисунке 5.7б).

Таким образом, с ростом интенсивности возбуждающих импульсов размер наведённой нестационарной диафрагмы увеличивается. Формирование в центре дифракционной картины минимума или максимума интенсивности зависимости образования диафрагмы, соответствующей чётному или не чётному числу открытых зон Френеля, соответственно. По измеренным распределениям интенсивности были определены диаметры наведённых динамических диафрагм в зависимости от интенсивности возбуждающих лазерных импульсов:  $D_m \cong 2\sqrt{m\lambda b}$ , где  $m$  – количество открытых зон Френеля,  $b$  – расстояние между кюветой с коллоидным раствором КТ и экраном. Лазерный луч с гауссовым поперечным распределением интенсивности, обладающий на входе в кювету диаметром  $D \approx 0,6 \text{ мм}$  (размер на полувысоте интенсивности), по расчётам создаёт диафрагму диаметром  $0,34 \text{ мм}$  и  $0,5 \text{ мм}$ , что соответствует одной и двум открытым зонам Френеля, соответственно. Уменьшение поперечного размера лазерного луча при распространении через раствор КТ относительно его размера на входе подтверждает эффект «обдирания» лазерного луча, формирующего канал прозрачности [559].

#### *5.1.4 Зависимость пропускания коллоидных растворов квантовых точек CdSe/ZnS от энергии возбуждающих импульсов*

Для определения физических процессов, приводящих к созданию наведённой нестационарной диафрагмы при формировании канала прозрачности, было проведено

измерение энергии отдельных пикосекундных импульсов после взаимодействия цуга импульсов с коллоидными КТ CdSe/ZnS509 ( $\alpha = 35 \text{ см}^{-1}$ ), от энергии соответствующих падающих импульсов цуга. Для данного исследования экспериментальная установка, изображенная на Рисунке 5.6, была преобразована для измерения энергий пикосекундных импульсов, падающих и прошедших через коллоидный раствор КТ цугов (Рисунок 5.8). Излучение, прошедшее через зеркало 11, фокусировалось линзой (8) в коллоидном растворе КТ CdSe/ZnS509 (10) и после ослабления нейтральными светофильтрами (13) попадало на быстродействующий фотоумножитель ФК – 19 (14). Отражённое от зеркала 11 ( $R_{532} = 25\%$ ) излучение, проходя по оптической линии задержки, которая состояла из зеркал (12, с коэффициентом отражения 99,9%), также поступало на фотоумножитель ФК – 19 (14).



6 – нейтральные светофильтры; 7 – диэлектрическое зеркало ( $R_{532}=45\%$ ); 8 – собирающая линза ( $F = 160 \text{ мм}$ ); 9 – измеритель энергии ОФННР; 10 – кювета с коллоидным раствором КТ CdSe/ZnS; 11 – диэлектрическое зеркало ( $R_{532}=25\%$ ); 12 – оптическая линия задержки; 13 – нейтральные светофильтры; 14 – фотоумножитель ФК-19; 15 – осциллограф С7-19

Рисунок 5.8 – схема установки для определения энергии импульсов в цуге, возбуждающем КТ, и цуге, прошедшем через раствор КТ [15]

Временное разрешение фотоумножителя, сопряженного с осциллографом С7 – 19 (15) составляло около 1 нс. Оптическая линия задержки обеспечивала временную отстройку между цугами импульсов 3,5 нс, что позволяло разрешать оба цуга импульсов приёмной аппаратурой.

Измеренные осциллограммы (Рисунок 5.9а) оцифровывались специальной компьютерной программой, что позволило определить энергии импульсов в цугах, на входе и выходе из кюветы с коллоидными КТ CdSe/ZnS509 (Рисунок 5.9б). По измеренным энергиям отдельных импульсов была построена зависимость пропускания от энергии падающих импульсов цуга (Рисунок 5.9в). По данной зависимости определено соответствующее линейному (3,5%) значение пропускания ( $W/W_0$ ) начальных низко интенсивных импульсов.

С ростом энергии возбуждающих импульсов ( $W_0$ ) пропускание постепенно возрастает, однако для нескольких падающих импульсов с уменьшающейся энергией во второй половине цуга продолжает возрастать.

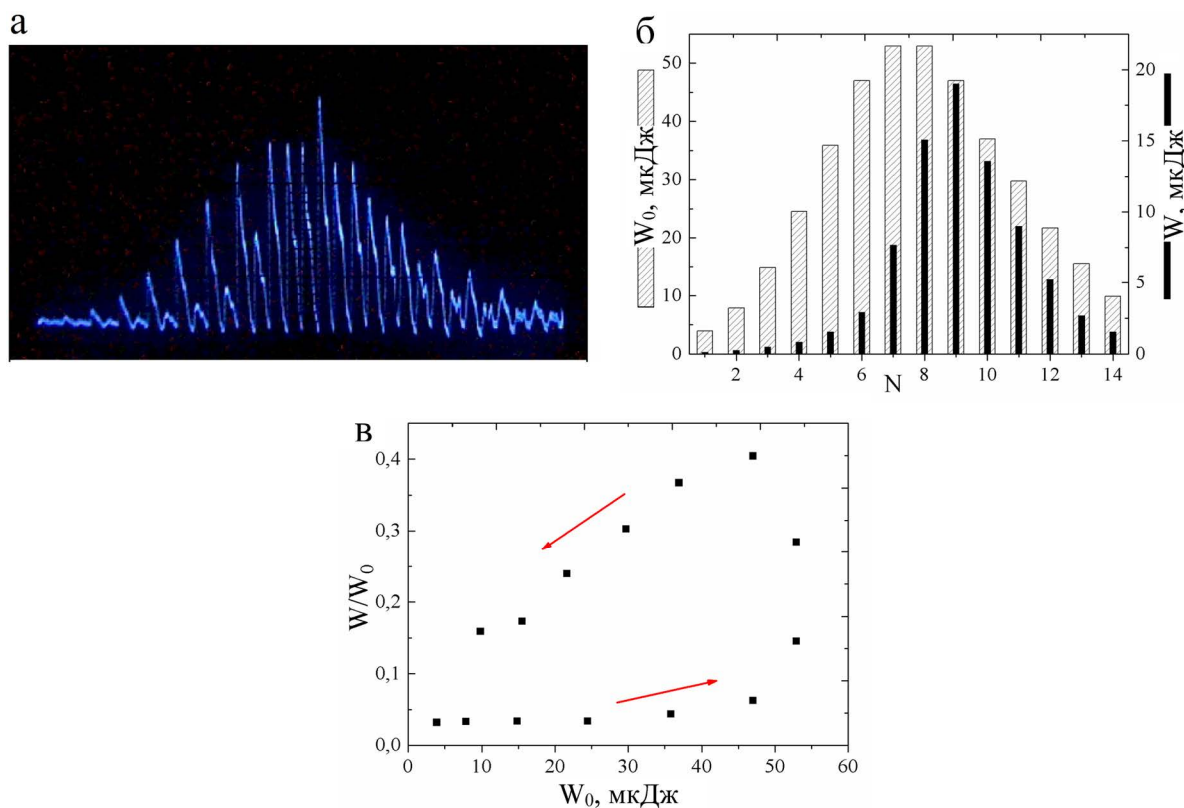


Рисунок 5.9 – а) осциллограмма цугов импульсов на входе и выходе из через кюветы с коллоидным раствором КТ CdSe/ZnS509; б) значения энергии импульсов в падающих и прошедших цугах ( $N$  – номер импульса в цуге); в) зависимость пропускания раствора КТ CdSe/ZnS509 от энергии возбуждающих импульсов цуга (красные стрелки указывают на увеличение номера импульса в цуге) [559]

Выявленное поведение пропускания раствора КТ в зависимости от энергии падающих импульсов (Рисунок 5.9в) может быть связано с конкуренцией и сосуществованием процессов заполнения состояний [10, 213, 214, 561] и эффектом Штарка в растворах КТ CdSe/ZnS509 [225, 226, 566]. Возбуждающие импульсы из начальной половины цуга ввиду длинноволнового сдвига экситонного поглощения провоцируют увеличение поглощения для последующих импульсов, что, по-видимому, частично компенсируется эффектом заполнения состояний, влекущим уменьшение поглощения КТ. Увеличение пропускания импульсов центральной части и импульсов начала второй половины цуга с уменьшающейся энергией почти на порядок может быть объяснено сосуществованием двух эффектов, которые приводят к снижению экситонного поглощения [559]. При наибольшей интенсивности возбуждения

центральными импульсами в цуге существенное увеличение пропускания может быть связано с доминированием эффекта заполнения состояний. Кроме этого, эффект заполнения состояний и эффект Штарка характеризуются разными динамическими свойствами. Время релаксации захваченного на поверхность носителя в КТ и, как следствие, наведённого электрического поля, может превышать аксиальный период (интервал между импульсами в цуге 7 нс) [13], при этом релаксация возбуждённых экситонов сравнима с аксиальным периодом импульсов в цуге [216]. Накопление заряда в КТ от импульса к импульсу может приводить к значительному красному сдвигу спектра экситонного поглощения в КТ CdSe/ZnS509, который, по-видимому, может быть больше ширины полосы экситонного поглощения. Однако возможен и обратный переход захваченных на поверхностные состояния носителей заряда на электронные или дырочные уровни (деионизация КТ), что снимает поле с КТ и возвращает спектр поглощения к исходному. Дополнительно определённый низкоэнергетический тепловой сдвиг спектра экситонного поглощения в коллоидных КТ CdSe/ZnS составил примерно  $0,5 \text{ \AA}$  на  $1^\circ\text{C}$ , что позволяет пренебрегать нагревом в исследуемом диапазоне энергий возбуждающих импульсов.

#### *5.1.5 Самодифракция одиночных пикосекундных лазерных импульсов на наведённой диафрагме в растворе квантовых точек CdSe/ZnS*

В целях исключения влияния долгоживущих по сравнению с интервалом между импульсами процессов (Раздел 5.1.4, Рисунок 5.9) и исключения засветки слабыми импульсами центральной части дифракционной картины (Раздел 5.1.4, Рисунок 5.7) было проведено исследование самодифракции пикосекундных импульсов при однофотонном возбуждении перехода  $1S_{h3/2} - 1S_e$  в коллоидных растворах КТ CdSe/ZnS539.

На Рисунке 5.10 представлена схема возбуждения раствора КТ CdSe/ZnS в случае сильной фокусировки возбуждающего излучения (вторая гармоника  $Nd^{3+}:YAG$ -лазера) короткофокусной линзы ( $f = 25 \text{ мм}$ ). Кювета с раствором КТ располагалась до фокуса линзы ( $f > a$ ) для предотвращения оптического пробоя на границе воздух-стекло, а излучение в кювете распространялось в сходящемся конусе.

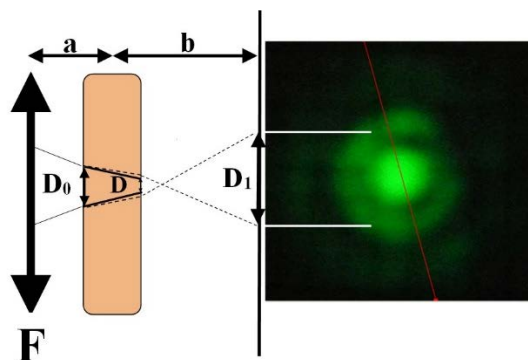


Рисунок 5.10 – схема распространения лазерного луча слабой интенсивности (пунктирная линия), испытывающего линейное поглощение и преломление на границах раздела сред и лазерного луча с интенсивностью, достаточной для формирования канала прозрачности (сплошные линии) [567]

При умеренных уровнях возбуждения поперечное распределение интенсивности лазерного излучения, после прохождения кюветы с коллоидным раствором КТ, сохранялось близким к нормальному. При низкой интенсивности возбуждения излучение второй гармоники практически полностью поглощалось раствором КТ CdSe/ZnS539. Линейное пропускание раствора КТ CdSe/ZnS539 на длине волны накачки (532 нм) составляло 2%.

Измеренное изображение лазерного пятна после прохождения кюветы с чистым гексаном без КТ представлено на Рисунке 5.11а, распределение интенсивности поперечному сечению которого близко к нормальному распределению (Рисунок 5.11б). Небольшое отклонение от гауссового распределения в центральной части может быть связано с ограниченным динамическим диапазоном фотоаппарата.

Изображение лазерного пятна и распределение интенсивности лазерного луча по поперечному сечению после прохождения кюветы с раствором КТ CdSe/ZnS539 при интенсивности возбуждающего излучения  $I_0 = 1 \text{ ГВт/см}^2$  и  $I_0 = 1,2 \text{ ГВт/см}^2$  представлены на Рисунках 5.10 в, г и 5.10 д, е, соответственно. Было обнаружено формирование дифракционных колец, типичных для дифракции Френеля на круглом отверстии. Симметричное поперечное распределение интенсивности, расположение и число колец определяется интенсивностью возбуждающего лазерного излучения. Поперечное распределение интенсивности при прохождении коллоидного раствора КТ характеризуется образованием колец с максимумом интенсивности (Рисунок 5.10 в) и минимумом интенсивности (Рисунок 5.10 д) в центре изображения. При интенсивности  $I_0 = 1 \text{ ГВт/см}^2$  профиль пучка на выходе из кюветы характеризуется центральным максимумом (пятно

меньшего диаметра по сравнению с пятном, формируемым без взаимодействия с КТ) и двумя дополнительными максимумами, соответствующих образованию колец на изображении (Рисунок 5.10 в, г).

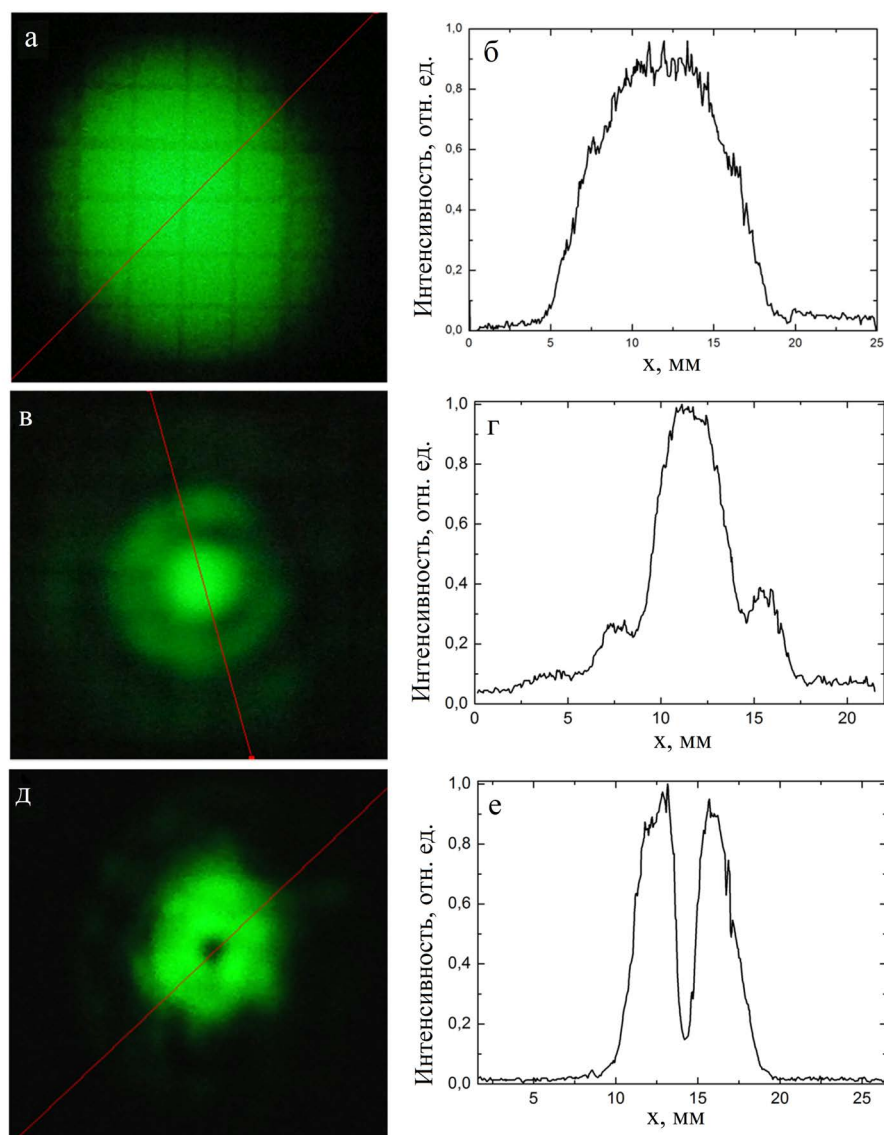


Рисунок 5.11 – изображение лазерного пятна (а) и распределение интенсивности лазерного луча по поперечному сечению (б) после прохождения кюветы с гексаном; изображение лазерного пятна (в) и распределение интенсивности лазерного луча по поперечному сечению (г) после прохождения кюветы с раствором КТ CdSe/ZnS539 (интенсивность импульсов на входе в раствор  $I_0 = 1 \text{ ГВт/см}^2$ ); изображение лазерного пятна (д) и распределение интенсивности лазерного луча по поперечному сечению (е) после прохождения кюветы с коллоидным раствором КТ CdSe/ZnS539 (входная интенсивность импульса  $I_0 = 1,2 \text{ ГВт/см}^2$  [568])

При увеличении интенсивности возбуждающих импульсов до  $I_0 = 1,2 \text{ ГВт/см}^2$  профиль лазерного луча и его поперечное распределение интенсивности качественно изменяются (Рисунок 5.10 д, е). В центре распределения образуется минимум с максимумами, соответствующими образованию кольца на изображении (Рисунок 5.10 д, е). В результате насыщения поглощения при заполнении экситонных состояний в КТ и при учёте штарковского сдвига (Раздел 2.2.2) при высоких интенсивностях накачки, коллоидный раствор КТ просветляется на длине волны возбуждения в центральной части гауссового лазерного луча. Даже при возрастании вероятности безызлучательной Оже-рекомбинации в случае возбуждения более одной электронно-дырочной пары в КТ раствор остаётся практически прозрачным, что приводит к формированию канала прозрачности.

Ввиду нормального распределения интенсивности по поперечному сечению лазерного луча, изменение поглощение коллоидного раствора КТ зависит от удаления от центра луча ( $r$ ) и связан с параметром насыщения  $S \sim I \sim E^2 \sim \exp\left(-\left(\frac{2r}{r_0}\right)^2\right)$  ( $r_0$  – радиус лазерного луча на полувысоте). При распространении в сильнопоглощающей среде лазерного излучения происходит насыщение поглощения в области с наибольшей интенсивностью, то есть в центре луча, а слабоинтенсивная периферия луча практически полностью поглощается, что соответствует стрип-эффекту (strip-effect, эффекту «обдирания» луча) [563-566].

В результате прохождения одиночных лазерных импульсов через сильнопоглощающий раствор КТ CdSe/ZnS при острой фокусировке, благодаря эффекту заполнения состояний с сопутствующим эффектом Штарка и стрип-эффектом была обнаружена самодифракция на наведённой апертуре. Образование колец в профиле лазерного луча с минимумом или максимумом в центре объясняется дифракцией Френеля. С ростом размера динамической диафрагмы при увеличении интенсивности входящих в раствор импульсов возрастает число открытых зон Френеля.

По измеренным распределениям интенсивности лазерного излучения, прошедшего через раствор КТ, были определены диаметры наведённых диафрагм в зависимости от интенсивности возбуждающих импульсов по формуле:  $D_m \cong 2 \sqrt{m\lambda \frac{ab}{a+b}}$ , ( $m$  – количество открытых зон Френеля,  $a$  – расстояние между линзой и кюветой,  $b$  – расстояние между кюветой и экраном (Рисунок 5.10)). Лазерный луч с гауссовым распределением интенсивности диаметром  $D_0 = 0,6 \text{ мм}$  (FWHM) формирует диафрагму диаметром  $D_{max} \approx 0,2 \text{ мм}$  при  $m = 1$ , ( $a = 2,2 \text{ см}$ ,  $b = 19,5 \text{ см}$ ) – максимум в центре дифракционной картины,  $D_{max} \approx 0,3 \text{ мм}$  при  $m = 2$  – минимум в центре дифракционной картины.

## 5.2 Двухфотонно возбуждённая дифракционная решётка: самодифракция и нелинейно-оптические свойства коллоидных квантовых точек CdSe/ZnS

Данный раздел посвящён определению физических процессов, ответственных за нелинейное изменение преломления и поглощения в коллоидных КТ CdSe/ZnS, и их роли при самодифракции двух лазерных лучей на наведённой одномерной динамической ДР в случае, когда суммарная энергия двух фотонов совпадает с энергией основных разрешённых экситонных переходов в коллоидных КТ CdSe/ZnS, и возникает эффективная самодифракция двух лазерных лучей на наведённой ими ДР [569, 570].

Изучение нелинейно-оптических явлений в низкоразмерных системах приобретает все большее значение в связи с возможным применением полупроводниковых наноструктур в науке и технике. В последние годы активно изучаются свойства материалов с большими значениями нелинейной восприимчивости третьего порядка  $\chi^{(3)}$ , в том числе коллоидные растворы КТ CdSe [430, 571-575]. Обнаруженные самодифракция луча лазера на наведённом им канале прозрачности и самодифракция двух лучей лазера на сформированной ими ДР при однофотонном резонансном возбуждении экситонов в коллоидных КТ CdSe/ZnS позволили выявить физические процессы, ответственные за соответствующие явления самовоздействия [559]: нелинейное поглощение и преломление, штарковский сдвиг спектра экситонного поглощения, образование канала прозрачности при насыщении поглощения для центральной части и поглощении периферийных областей (strip effect) луча возбуждающего лазера.

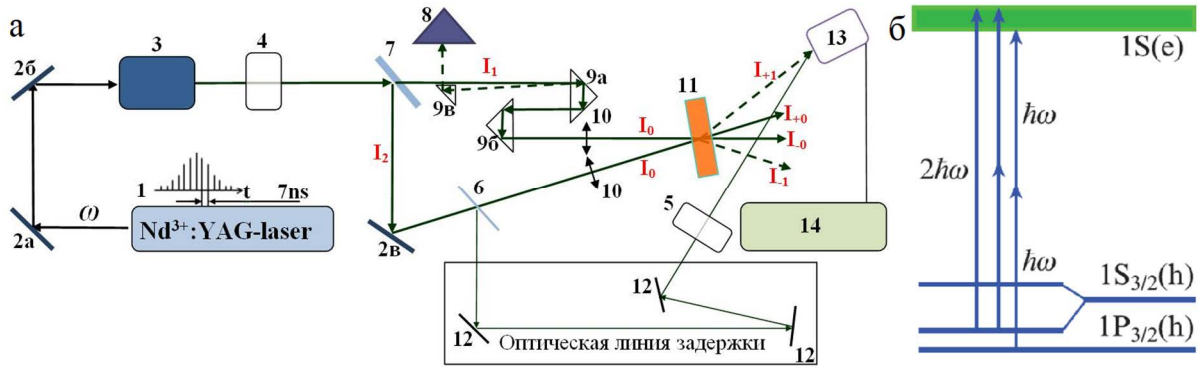
Использование образцов в виде коллоидных растворов КТ или КТ, внедрённых в матрицу, позволяет определить линейно-оптические и нелинейно-оптические свойства КТ. Благодаря зависимости энергетического спектра КТ от их размера возможно подобрать КТ соответствующего радиуса как для однофотонного резонансного возбуждения экситонов, так и для случая, когда суммарная энергия двух фотонов излучения  $Nd^{3+}:YAG$ -лазера, работающего в режиме синхронизации мод, совпадает с энергией основного экситонного перехода, и для четырёхволнового процесса взаимодействия один из промежуточных виртуальных уровней энергии совпадает с реальным.

### 5.2.1 Описание эксперимента

Схема двулучевого возбуждения коллоидного раствора КТ CdSe/ZnS и обнаруженных самодифрагированных импульсов  $I_{\pm 1}$  представлена на Рисунок 5.12а. Два лазерных импульса равной интенсивности пересекались в 2-х мм кювете с коллоидными КТ под углом  $\theta=21^\circ$ .



Нелинейное поглощение и преломление коллоидных КТ CdSe/ZnS изучалось в случае, когда суммарная энергия двух фотонов лазера совпадала с энергией разрешённых экситонных переходов  $1S_{h3/2} - 1S_e$  и  $1P_{h3/2} - 1P_e$  (Рисунок 5.12б). Двухфотонное возбуждение осуществлялось 35-пикосекундными импульсами  $Nd^{3+}:YAG$ -лазера (1,165 эВ), работающим в режиме пассивной синхронизации мод. Излучение лазера представляло собой пучок из 20-25 импульсов с аксиальным периодом 7 нс.



1 – лазер; 2,12 – интерференционные зеркала ( $R_{1064} = 99,9\%$ ); 3 – усилитель; 4, 5 – нейтральные светофильтры; 6 – интерференционное зеркало ( $R_{1064} = 20\%$ ); 7 – интерференционное зеркало  $R_{1064} = 45\%$ ; 8 – измеритель энергии OPHIR; 9 – призмы; 10 – линзы ( $f = 175$  мм); 11 – кювета с коллоидным раствором КТ CdSe/ZnS; 13 – фотоумножитель ФК-19; 14 – осциллограф С7-19

Рисунок 5.12 – а) экспериментальная схема двухлучевого возбуждения коллоидного раствора КТ CdSe/ZnS [15]; б) схема экситонных переходов при двухфотонном поглощении в КТ CdSe/ZnS [569]

Для выявления особенностей самодифракции двух лазерных лучей на наведённой ими ДР были специально подобраны образцы коллоидных КТ двух размеров, энергия основного экситонного перехода ( $1S_{h3/2} - 1S_e$ ) которых отстроена как в низкочастотную область от суммарной энергии двух фотонов лазерного излучения (Рисунок 5.13а), так и в высокочастотную область (Рисунок 5.13б). Радиус и дисперсия размеров отобранных КТ (CdSe/ZnS539 –  $2,6 \pm 0,4$  нм; CdSe/ZnS515 –  $2,4 \pm 0,3$  нм) были определены при сравнении положения максимума спектра поглощения и его полуширины с результатами теоретических расчётов зависимости энергии оптических переходов КТ CdSe от их размера [16]. Концентрация КТ в коллоидном растворе около  $10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Все измерения проводились при комнатной температуре.

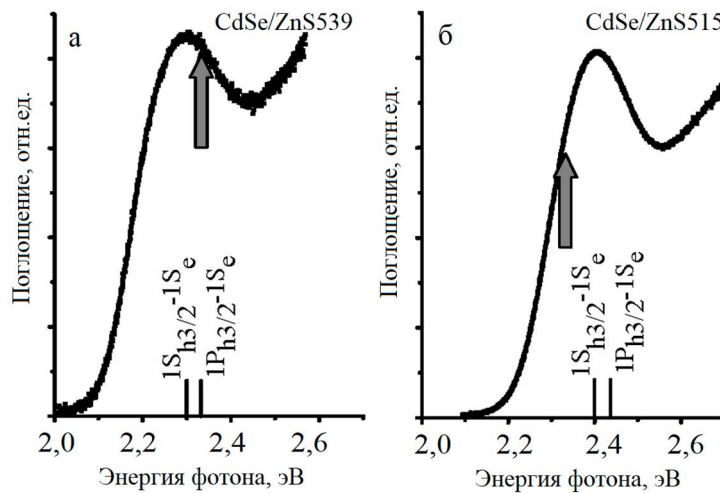


Рисунок 5.13 – измеренные спектры поглощения коллоидных КТ CdSe/ZnS539 (а) CdSe/ZnS515 (б) [569] (на обоих спектрах положение стрелки соответствует суммарной энергии двух фотонов излучения  $Nd^{3+}:YAG$ - лазера; энергии экситонных переходов  $1S_{h3/2} - 1S_e$  и  $1P_{h3/2} - 1P_e$  определены с использованием приведённых в [559] результатов расчёта зависимости энергетического спектра КТ CdSe от их размера)

### 5.2.2 Особенности самодифракции на наведённой дифракционной решётке в коллоидных квантовых точках CdSe/ZnS при возбуждении пикосекундными импульсами лазера

Обнаруженная самодифракция двух лучей под углом  $\phi_1=33^\circ$  (Рисунок 5.12а) при возбуждении коллоидных КТ CdSe/ZnS излучением  $Nd^{3+}:YAG$ -лазера (1,165 эВ) обусловлена их дифракцией на наведённой одномерной ДР с периодом  $\Lambda = \frac{\lambda}{2\sin(\theta/2)} \approx 2,9$  мкм ( $\lambda = 1,064$  мкм,  $\theta = 21^\circ$ ). Нестационарная ДР образуется из-за пространственной модуляции оптических характеристик среды, вызванной периодическим распределением интенсивности света в поле наведённой стоячей световой волны.

Для определения физических процессов, влияющих на формирование наведённой ДР и эффективность самодифракции, были измерены зависимости интенсивности самодифрагированных импульсов от интенсивности падающих импульсов для образцов КТ CdSe/ZnS539 и КТ CdSe/ZnS515 [569]. Энергии импульсов цуга, измерялись с помощью быстродействующего коаксиального фотоэлемента ФК-19, подключённого к скоростному осциллографу С7-19. Временное разрешение около 0,5 нс. При анализе экспериментальных данных интенсивность отдельных импульсов рассчитывалась для первой части цуга излучения лазера, для которой длительность импульсов постоянна. Линейность

характеристики ФК-19 была определена экспериментально во всем диапазоне измерения энергий отдельных импульсов. Для удаления несинхронизованной части лазерного излучения цуг импульсов проходил сквозь кювету с раствором красителя (насыщающегося поглотителя), который использовался для синхронизации мод в лазере. Кювета с красителем поглощала свет с интенсивностью несинхронизованной части лазерного излучения, и просветлялась самими импульсами.

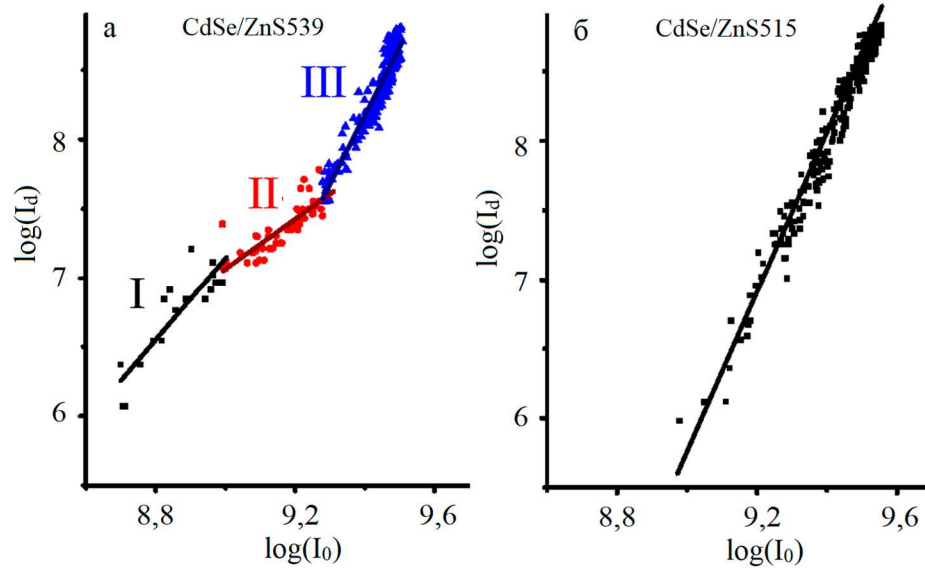


Рисунок 5.14 – зависимость логарифма интенсивности самодифрагированных импульсов от логарифма интенсивности падающих импульсов для образцов коллоидных КТ CdSe/ZnS539 (а – значение тангенса угла наклона линейной зависимости I –  $\gamma_I \approx 3,0$ ; II –  $\gamma_{II} \approx 1,7$  III –  $\gamma_{III} \approx 5,6$ ) и КТ CdSe/ZnS515 (б –  $\gamma \approx 5,7$ ) [569]

На Рисунке 5.14 представлены зависимости логарифма интенсивности самодифрагированных импульсов от логарифма интенсивности падающих импульсов. При умеренных значениях интенсивности возбуждающих импульсов ( $I_0 = 0,5 \div 1$  ГВт/см<sup>2</sup>) экспериментально измеренная кубическая зависимость для КТ CdSe/ZnS539 (Рисунок 5.14а, для части I значение тангенса угла наклона линейной зависимости  $\gamma_I \approx 3,0$ ) такая же, как и для процесса четырёхволнового взаимодействия [569]. По-видимому, также как и при малых углах пересечения взаимодействующих лучей ( $\Delta k_{\perp} d = (2k_1 - k_2 - k_{+1})d \approx 1$  [263],  $\Delta k_{\perp}$  – расстройка волнового вектора,  $d$  – толщина наведённой ДР), в данном случае формирование нестационарной ДР и процесс самодифракции могут быть связаны со значительным нелинейным изменением показателя преломления при четырёхволновом взаимодействии [263, 576]: в прозрачной нелинейной среде с большим значением кубической нелинейности  $\chi^{(3)}$  (в нашем случае энергия основного экситонного перехода в КТ CdSe/ZnS539  $1P_{n3/2}$  –

$1P_e$  совпадает с суммарной энергией двух фотонов лазерного излучения 2,33 эВ, Рисунок 5.13а). Модуль  $\chi^{(3)}$  и нелинейное изменение показателя преломления при четырёхволновом взаимодействии резко возрастает при промежуточных резонансах, когда один из виртуальных уровней энергии совпадает с реальным [213, 577]. Сравнение экспериментальных результатов с результатами численных расчётов для участка I (Рисунок 5.14а) позволило определить значение нелинейной восприимчивости третьего порядка коллоидного раствора КТ ( $I_d = \frac{64\pi^6 l^2}{c^2 n^4 \lambda^2} [\chi^{(3)}]^2 I_0^3$ ),  $Re\chi^{(3)} \cong -(0,4 \div 4) * 10^{-10} \text{ см}^3 \text{ эр}^{-1}$ . При этом индуцированное изменение показателя преломления в пучностях стоячей волны составляет  $\Delta n = \frac{12\pi^2}{cn_0^2} Re\chi^{(3)} I_0 \approx 10^{-3}$ . Столь значительное нелинейное изменение показателя преломления в прозрачной среде, согласующееся с результатами измерения  $\chi^{(3)}$  в [572], по-видимому, приводит к образованию фазовой ДР.

Измеренная эффективность самодифракции (дифракционная эффективность:  $\eta \equiv \frac{I_d}{I_0}$  – отношение интенсивности импульса первого порядка дифракции  $I_d$  к интенсивности падающего импульса  $I_0$  [244, 578]) падает для КТ CdSe/ZnS515 по сравнению с КТ CdSe/ZnS539 примерно на порядок с уменьшением интенсивности возбуждающих импульсов. Это может быть связано (Рисунок 5.13б) со значительным длинноволновым сдвигом суммарной энергии двух фотонов в КТ CdSe/ZnS515 от энергии экситонного перехода (с отстройкой от резонанса), сопровождающимся уменьшением  $\chi^{(3)}$ .

Изменение зависимости интенсивности самодифрагированных импульсов для КТ CdSe/ZnS515 (Рисунок 5.14б,  $\gamma$  – выше пяти) может быть объяснено увеличением двухфотонного поглощения при приближении энергии двух фотонов лазерного излучения к резонансу экситонного поглощения если учесть красный штарковский сдвиг спектра экситонного поглощения [212, 231, 559, 568, 570], возникающий за счёт индуцированного заряда на поверхности КТ [569]. Сильное кулоновское взаимодействие между электроном и дыркой в КТ может провоцировать захват носителей на поверхностные состояния, в результате чего заряды оказываются пространственно разделёнными. Это влечёт образование наведённого электрического поля, изменяющего форму потенциального барьера, что проявляется в красном штарковском сдвиге спектра поглощения, и приводящего к снятию вырождения энергетического спектра [226-228, 430]. Резонансный вклад в значение кубической восприимчивости  $\chi^{(3)}$  и соответствующее изменение показателя преломления возрастают при приближении к двухфотонному резонансу [576]. Для КТ CdSe/ZnS515 при таком сдвиге энергия экситонного перехода  $1P_{h3/2} - 1S_e$  приближается к суммарной энергии двух фотонов лазерного излучения (Рисунок 5.13б), вследствие чего может возрастать

вероятность двухфотонного поглощения и дифракционная эффективность. В КТ CdSe/ZnS539, напротив, возможный красный штарковский сдвиг экситонного поглощения при увеличении интенсивности возбуждающих импульсов (Рисунок 5.14а, часть II) может приводить к уменьшению скорости роста  $\gamma_{II} \approx 1,7$  интенсивности самодифрагированных импульсов (к уменьшению резонансного вклада в значении кубической восприимчивости) из-за увеличения разницы энергии между суммарной энергией двух фотонов и энергией экситонного перехода  $1P_{h3/2} - 1S_e$  [569] (Рисунок 5.13а), а также из-за эффекта ограничения двухфотонного поглощения [561, 579].

С увеличением интенсивности возбуждающих импульсов существенную роль в изменении нелинейного показателя преломления за счёт связанных электронов начинает играть поглощение на двухфотонно возбуждённых носителях (поглощение Друде) [570, 572, 580, 581]:  $\Delta n \equiv \Delta n^b + \Delta n^f$ , где  $\Delta n^b = \nu I_0$  – нелинейное изменение показателя преломления за счёт связанных электронов, а  $\Delta n^f = \xi I_0^2$  – изменение показателя преломления, обусловленное двухфотонно возбуждёнными носителями, которое может быть охарактеризовано эффективной (динамической, инерционной) нелинейной восприимчивостью пятого порядка, причём  $\xi < 0$  [572, 582]. При увеличении интенсивности возбуждающих импульсов в КТ CdSe/ZnS539 уменьшение скорости роста интенсивности самодифрагированных импульсов (Рисунок 5.14а, часть II) за счёт штарковского сдвига спектра экситонного поглощения (увеличение расстройки между энергией экситонного перехода и суммарной энергией двух фотонов лазерного излучения, Рисунок 5.13а), по-видимому, компенсируется друдевским поглощением на возбуждённых носителях, приводящим к увеличению скорости роста интенсивности самодифрагированных импульсов (Рисунок 5.14а, часть III). При увеличении интенсивности возбуждающих импульсов для КТ CdSe/ZnS515 обоими эффектами – увеличением резонансного вклада в значение кубической восприимчивости  $\chi^{(3)}$  за счёт штарковского сдвига спектра экситонного поглощения и друдевским поглощением двухфотонно возбуждённых носителей - можно объяснить высокую скорость роста интенсивности самодифрагированных импульсов (тангенс угла наклона  $\gamma$  выше пяти).

При интенсивности возбуждающих импульсов выше 3 ГВт/см<sup>2</sup> дифракционная эффективность в обоих образцах превышала 10%.

В рамках теории самодифракции дифракционная эффективность определяется квадратом изменения показателя преломления и соответствующим изменением оптического пути  $d\Delta n$  (где  $d$  – толщина наведённой решётки) [243]:  $\eta \sim (\Delta n)^2$ . Можно показать, что интенсивность самодифрагированных импульсов зависит от интенсивности падающих импульсов следующим образом:  $I_d = I_0(\nu I_0 + \xi I_0^2)^2$ . Так для образца КТ CdSe/ZnS539 при

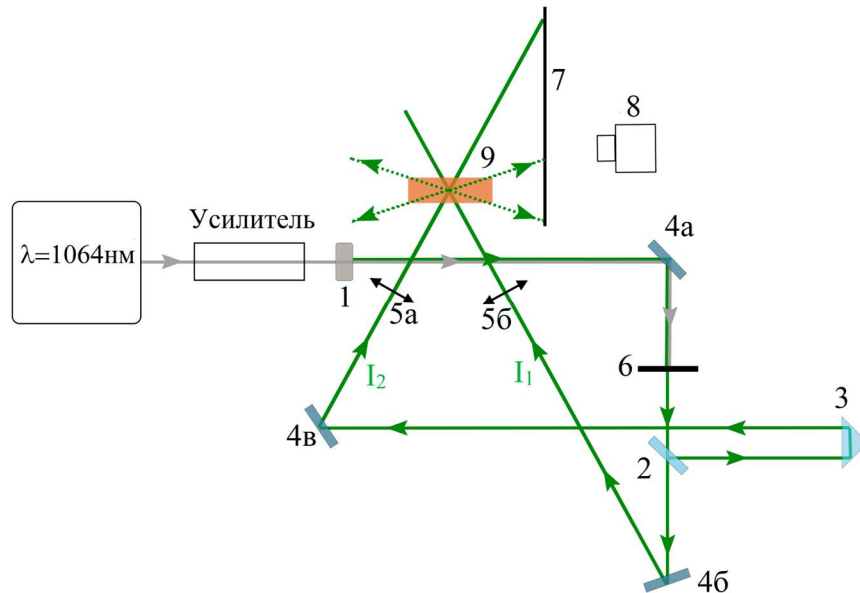
умеренных значениях интенсивности возбуждающих импульсов, когда основной вклад вносит безынерционный член ( $\nu I_0 \gg \xi I_0^2$ ), зависимость интенсивности самодифрагированных импульсов от интенсивности падающих импульсов – кубическая (Рисунок 5.14а, часть I); при высоких значениях интенсивности, когда начинает доминировать динамическая нелинейность ( $\xi I_0^2 \gg \nu I_0$ ), – зависимость пятой степени (Рис.3а, часть III). При промежуточных значениях интенсивности зависимость может принимать более сложный вид. Монотонный рост зависимости выше пятой степени для CdSe/ZnS515 можно объяснить влиянием штарковского сдвига спектра экситонного поглощения на безынерционную составляющую изменения нелинейного показателя преломления за счёт связанных электронов (увеличением резонансного вклада в значение кубической восприимчивости  $\chi^{(3)}$  при приближении энергии экситонного перехода к суммарной энергии двух фотонов лазерного излучения) и/или существенным влиянием динамической нелинейности [582], обусловленной поглощением на двухфотонно возбуждённых носителях, описываемой нелинейной восприимчивостью пятого порядка  $\chi^{(5)}$ . При этом может быть образована не только фазовая, но и амплитудная ДР.

### 5.3 Вырожденное четырёхволновое смешение в геометрии на отражение в растворе квантовых точек CdSe/ZnS при резонансном возбуждении экситонов

Исследован неразрушающий метод диагностики полупроводников с высоким линейным поглощением, позволяющий измерять характеристики материала на поверхностном слое. Для решения данной проблемы было изучено четырёхволновое вырожденное взаимодействие (смешение) в геометрии на отражение (RDFWM - reflected degenerate four-wave mixing). Нелинейный отклик резко увеличивается при резонансном возбуждении экситонов в КТ. Обнаружено RDFWM в случае резонансного однофотонного возбуждения экситонов в растворе КТ CdSe/ZnS пикосекундными лазерными импульсами. Формирование лучей в прямом направлении можно объяснить как самодифракцией входных импульсов на индуцированной одномерной ДР, так и прямым вырожденным четырёхволновым смешением. Образование лучей обратного направления объяснено четырёхволновым вырожденным взаимодействием в геометрии на отражение [583].

Схема установки для исследования RDFWM представлена на Рисунок 5.15. Лазерное излучение ( $\lambda = 1064$  нм), прошедшее через усилитель, поступало на кристалл удвоения частоты лазерного излучения KDP (1). Лазерное излучение на удвоенной и основной частоте зеркалом (4а –  $R_{532} = 99,9\%$ ) направлялось на светофильтр СЗС-25 (6) для подавления остаточного излучения на основной частоте лазера. Излучение второй гармоники лазера ( $\lambda =$

532 нм) после светофильтра СЗС-25 (6) интерференционным зеркалом (2 –  $R_{532} = 50\%$ ) делилось на два луча  $I_1$ ,  $I_2$ . Регулируемая линия задержки с подвижной призмой (3) выравнивала оптические пути лучей  $I_1$  и  $I_2$  (с точностью до 1 пс, что эквивалентно разнице в оптических путях лучей  $I_1$  и  $I_2$  равному 0,3 мм). Фокусирующие линзы (5а и 5б,  $F = 100$  мм) использовались для увеличения интенсивности лазерных импульсов. Два лазерных луча пересекались в коллоидном растворе КТ CdSe/ZnS515 (9). Кювета с коллоидным раствором устанавливалась перпендикулярно биссектрисе угла между лучами  $I_1$  и  $I_2$ . Для обнаружения излучения, образованного в результате RDFWM, был установлен полупрозрачный экран (7) параллельно биссектрисе угла между лучами  $I_1$  и  $I_2$ . (Рисунок 5.16). Излучение в геометрии на отражение и в прямой геометрии при ВЧВВ попадало на полупрозрачный экран, изображение с которого фиксировалось фотоаппаратом Nikon D70 (8).



1 – кристалл удвоения частоты (KDP); 2 – зеркало  $R=50\%$  (Угол падения  $\alpha=45^\circ$ ); 3 – призма;  
4 – диэлектрические зеркала ( $R_{532} = 99,9\%$ ); 5 – собирающие линзы ( $f = 100$  мм); 6 – Светофильтр СЗС-25; 7 – полупрозрачный экран; 8 – фотоаппарат Nikon D70; 9 – кювета с коллоидным раствором КТ CdSe/ZnS

Рисунок 5.15 – схема экспериментальной установки изучения RDFWM в коллоидных растворах КТ CdSe/ZnS [583]

С использованием вышеописанной экспериментальной установки (Рисунок 5.15) было проведено исследование RDFWM при резонансном возбуждении экситонов в растворах КТ CdSe/ZnS515. Изображение картины самодифракции представлено на Рисунке 5.16. Кроме двух лучей  $I_{\pm 0}$  на выходе из кюветы с коллоидными КТ, сохраняющих направление

распространения входных лучей  $I_0$ , пересекающихся в кювете под углом  $\theta$ , обнаружены лучи  $I_{\pm 1}$  и  $I_{\pm 2}$  (Рисунок 5.18). При поочерёдном перекрытии одного из возбуждающих лучей  $I_0$  лучи  $I_{\pm 1}$  и  $I_{\pm 2}$  исчезали, что подтверждает обнаруженный нелинейный многолучевой процесс. Были рассчитаны углы распространения лучей в прямой геометрии ( $I_{\pm 1}$ ) и в геометрии на отражении ( $I_{\pm 2}$ ):  $\varphi_1 = \varphi_2 = \varphi_3 = \varphi_4 \approx 64^\circ$ , где  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  – углы распространения лучей  $I_{\pm 1}$ ;  $\varphi_3$  и  $\varphi_4$  – углы распространения лучей  $I_{\pm 2}$  (Рисунок 5.17).

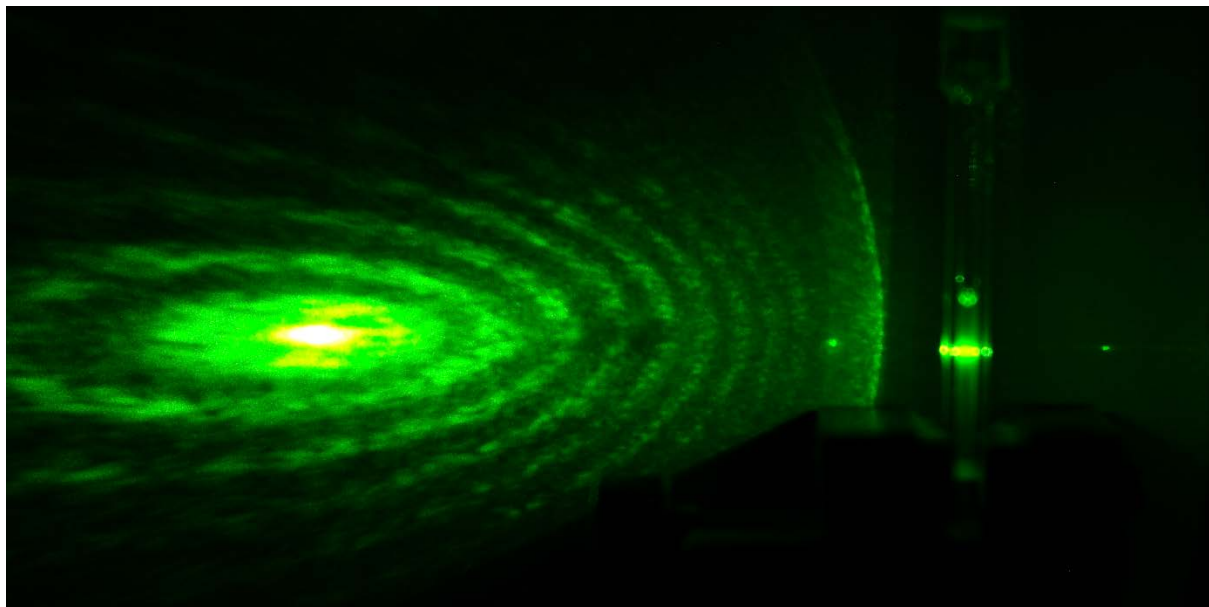


Рисунок 5.16 – изображение лазерных лучей, генерируемых в прямой геометрии и в геометрии на отражение ВЧВВ в растворах КТ CdSe/ZnS [583]

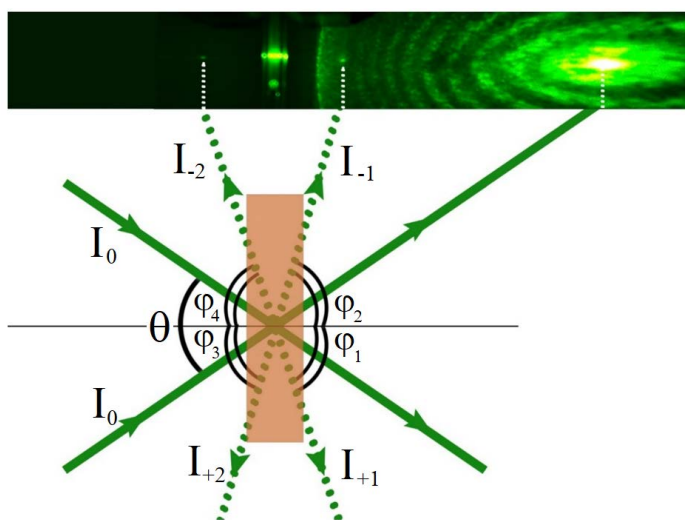


Рисунок 5.17 – схема распространения лучей в прямой и обратной геометрии [583]

Образование лучей в прямой геометрии  $I_{\pm 1}$  можно объяснить как самодифракцией лучей  $I_0$  на динамической одномерной ДР, так и вынужденным четырёхволновым



взаимодействием. Самодифракция лучей  $I_0$  происходит на наведённой ими нестационарной ДР с периодом  $\Lambda = \frac{\lambda}{2 \sin(\theta/2)} \approx 884,5 \text{ нм}$  ( $\theta = 35^\circ$ ).

Лучи  $I_{\pm 2}$  образуются в результате RDFWM [583, 584]. Образование лучей обратного направления объяснено четырёхволновым вырожденным взаимодействием в геометрии на отражение. RDFWM в тонких слоях следует отличать от других так называемых обратных конфигураций, в которых происходит возбуждение встречных импульсов – конфигурация сопряжения фаз [585]. В явлении RDFWM возбуждающий импульс распространяется вперед, и только создаваемый нелинейный сигнал распространяется в обратном направлении [584]. Эксперименты по самодифракции двух лазерных импульсов при возбуждении свободных экситонов в тонких слоях GaAs различной толщины подтверждали предсказанные расчёты генерируемых прямых и обратных нелинейных сигналов в зависимости от толщины слоя  $L_z$  при сопоставимой величине данных сигналов. Данный метод RDFWM с временным разрешением с контролем поляризации взаимодействующих лучей позволяет изучать быстрые процессы релаксации экситонов в наноструктурах.

Два взаимодействующих световых импульса, распространяющихся с временной задержкой  $\tau$ , генерируют нелинейную поляризацию:

$$P(r, t, \tau) \sim C(t, \tau) \exp [i[\omega t - (2\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2)]], \quad (5.1)$$

где  $C(t, \tau)$  – интеграл, включающий электрические поля импульсов и отклик материала [586].

В двумерной системе сохраняются две величины: энергия и результирующий волновой вектор  $\mathbf{k}$ , параллельный слою  $|\mathbf{k}_{n,\parallel}| = |\mathbf{k}_{1,\parallel}| = |\mathbf{k}_{2,\parallel}|$  (Рисунок 5.18). В результате, существуют два возможных направления когерентного излучения: прямое и обратное. Для малых углов  $\phi_1$  и  $\phi_2$  рассогласование фаз сигналов в перпендикулярном направлении к слою определяется выражением  $\Delta k_3 = k(\phi_2 + \phi_1)^2$  вперед и  $\Delta k_4 = k(2 - 3\phi_1^2 + 2\phi_1\phi_2)$  назад, где  $k = |\mathbf{k}_n| = |\mathbf{k}_1| = |\mathbf{k}_2|$ .

Когерентное нелинейное излучение, создаваемое в тонком слое толщиной  $L_z$ , представляет собой интегральное излучение всей плоскости в пределах толщины слоя. Интегрированная по времени интенсивность излучения  $I_n$  зависимости от задержки  $\tau$  и вычисляется аналогично генерации нелинейных сигналов с рассогласованием фазы между сигналом и нелинейной поляризацией [587]:

$$I_n(\tau) \sim L_z^2 \frac{\sin^2(\Delta k_n L_z/2)}{(\Delta k_n L_z/2)^2}. \quad (5.2)$$

Интенсивность нелинейного сигнала в направлении  $n$  может быть рассчитана с учётом излучения фазовой решётки при небольшом расстоянии между излучателями [588]:

$$I_n(\tau) \sim \prod_{i=x,y,z} L_i^2 \frac{\sin^2(\Delta k_{n,i} L_i/2)}{(\Delta k_{n,i} L_i/2)^2}, \quad (5.3)$$

где  $\Delta \mathbf{k}_n = \mathbf{k}_n - 2\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 = |\mathbf{k}_2|$ . Максимальные сигналы приводят к полному рассогласованию фазы в перпендикулярном направлении к решётке для реальной двумерной решётки, и, как следствие, сигналы излучаются в прямом и обратном направлениях. Этот результат выполняется для решётки толщиной  $L_z$  и хорошо аппроксимируется для  $L_z \ll L_x, L_y$  с погрешностью  $\sim (L_x L_y)^2$ . Следовательно, направление излучаемого сигнала отличается от нелинейной поляризации в тонких слоях. Расчёты обратного сигнала основаны на предположении, что отдельные источники, возбуждаемые падающими полями, ответственные за нелинейную поляризацию, находятся точно в фазе. Таким образом, результаты действительны до тех пор, пока выполняется следующее условие для временной когерентности:  $\tau \gg 2nL_z/c$  ( $n$  – показатель преломления,  $c$  – скорость света). Уменьшение временной когерентности или увеличение ширины слоя (примерно до одной длины волны) приводят к уменьшению вычисленной интенсивности сигнала RDFWM.

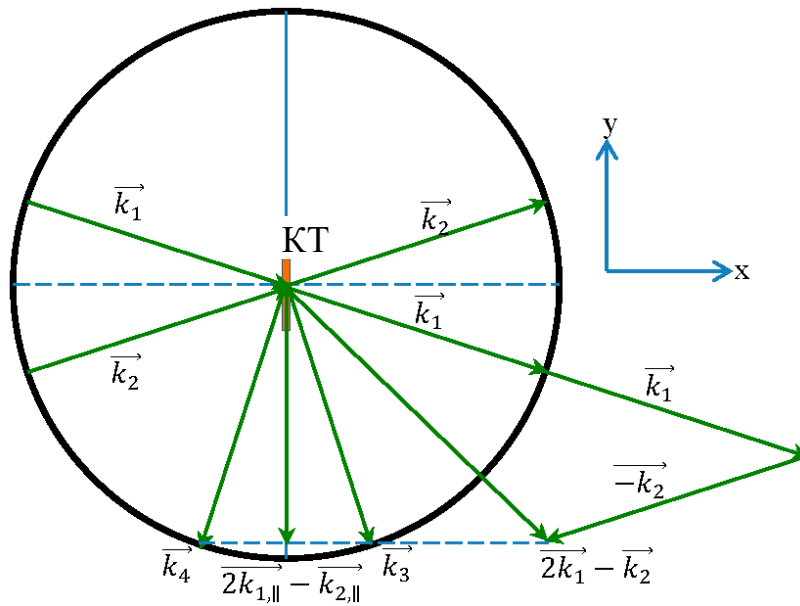


Рисунок 5.18 – геометрия возбуждающих и генерируемых импульсов [583]

#### 5.4 Измерение длительности пикосекундных лазерных импульсов при создании наведённой дифракционной решётки в растворе квантовых точек

Используя процесс самодифракции на наведённой в коллоидном растворе КТ CdSe/ZnS539 дифракционной решётке, была продемонстрирована возможность измерения длительности пикосекундных лазерных импульсов. В случае двух одинаковых гауссовых лазерных лучей, распространяющихся с задержкой  $\Delta\tau$  и создающих ДР в коллоидных КТ, распределение интенсивности во времени (Рисунок 5.19) можно записать следующим образом:

$$I(t) = \frac{W/S}{\sqrt{\pi/2 \ln 4} \tau^2} \left( \exp\left\{-\frac{2t \ln 4}{\tau^2}\right\} + \exp\left\{-\frac{2(t-\Delta\tau) \ln 4}{\tau^2}\right\} \right), \quad (5.4)$$

где  $S$  - измеренное поперечное сечение лазерных лучей,  $\tau$  - длительность лазерных импульсов.  $W$  - энергия падающих импульсов.

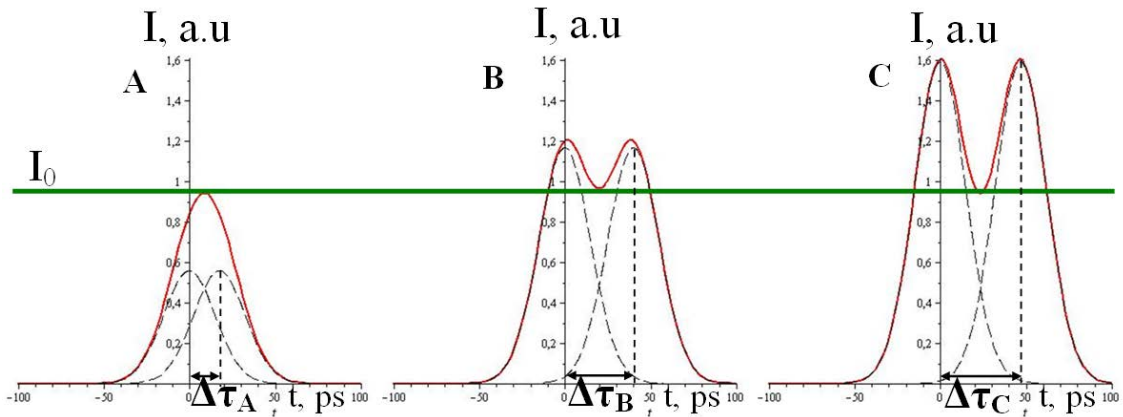


Рисунок 5.19 – распределения интенсивности взаимодействующих импульсов для трёх разных энергий ( $W_C = 1,35W_B = 2,8W_A$ ) и соответствующих временных задержек ( $\Delta\tau_A = 17,5$  пс,  $\Delta\tau_B = 40$  пс,  $\Delta\tau_C = 47$  пс) [424]

Задержка между лазерными импульсами, при которой самодифрагированные лучи первого порядка характеризуются энергией  $W_0$ , что соответствует интенсивности  $I_0$ , зависит от энергий интерферирующих импульсов. Самодифракция при задержке, соответствующей фиксированной энергии  $W_0$ , доминирует для импульсов с максимальной энергией из цуга. Интенсивность  $I_0$  была рассчитана для случая равных интенсивностей взаимодействующих импульсов (для времени  $\Delta\tau_{A,B}/2$ ), когда интенсивность дифрагированного луча превышает максимальное значение  $I_0$  (Рисунок 5.19). Длительность лазерных импульсов в цуге была рассчитана путём приравнивания интенсивности  $I_0$ , рассчитанной для случаев А и В, А и С, С и В:

$$\tau = \sqrt{\frac{\ln 2(\Delta\tau_j^2 - \Delta\tau_i^2)}{\ln W_j/W_i}}, \quad (5.5)$$

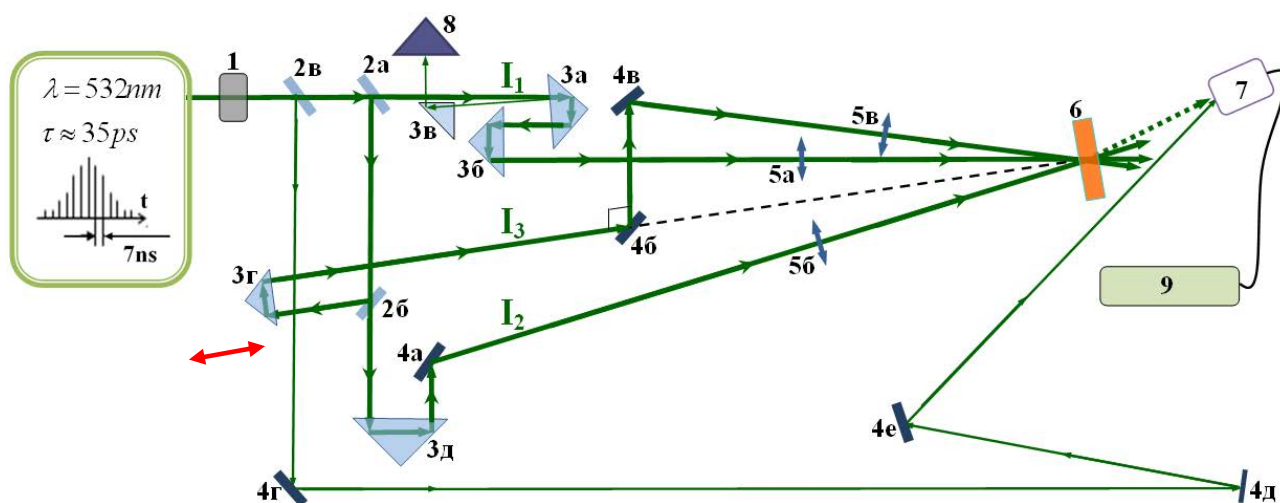
где  $j, i$  – пары  $A, B$  и  $C$ ;  $W_i, W_j$  – энергии взаимодействующих импульсов,  $\Delta\tau_i, \Delta\tau_j$  – соответствующие временные задержки. Длительность лазерных импульсов составила  $\tau = 35 \pm 3$  пс [424].

## 5.5 Кинетика релаксации возбуждённых экситонов в коллоидных квантовых точках CdSe/ZnS

Измерение кинетики релаксации экситонов в коллоидных КТ CdSe/ZnS539 было осуществлено методом накачки и зондирования одномерной ДР, для чего была модифицирована экспериментальная установка, схема которой изображена на Рисунке 5.2. Схема используемой установки накачки и зондирования одномерной ДР представлена на Рисунке 5.20. Часть излучения после нейтральных светофильтров (1) отводилась зеркалом (2в,  $R_{532} = 5\%$ ) для измерения энергии импульсов в падающем цуге. Два луча  $I_1$  и  $I_2$ , одновременно приходя к образцу (6), создавали в коллоидном растворе КТ CdSe/ZnS539 одномерную ДР. Время жизни созданной ДР определяется временем релаксации носителей в КТ. Третий луч  $I_3$  был использован в качестве зондирующего, с регулируемой посредством подвижной призмы (3г) оптической задержкой относительно лучей  $I_1$  и  $I_2$ . Энергия излучения в первом порядке дифракции луча  $I_3$  измерялась быстродействующим фотоумножителем ФК-19 (7). С задержкой 3,5 нс на данный фотоумножитель поступало используемое в качестве опорного падающее излучение, отведенное зеркалом (2в). Временное разрешение фотоумножителя ФК-19 и сопряженного с ним скоростного осциллографа С7 – 19 (9) составляло менее 1 нс, что позволяло измерять энергию одновременно двух цугов пикосекундных импульсов – формирующего одномерную ДР и дифрагированного. Энергии отдельных падающих и дифрагированных импульсов определялись по оцифрованным осциллограммам цугов при сопоставлении их полных энергий, измеренных ОРНР (8). Интенсивности импульсов были оценены исходя из энергий импульсов при учёте измеренной в Разделе 5.4 длительности импульсов  $\tau \cong 35$  пс и полуширины гауссового луча  $D = 0,6$  мм. Время релаксации экситонов в КТ CdSe/ZnS539 определялось по зависимости интенсивности дифрагированных импульсов от задержки пробного луча  $I_3$  относительно лучей  $I_1$  и  $I_2$  для двух интенсивностей возбуждающих импульсов  $I_1$  и  $I_2$ , формирующих одномерную ДР:

$$I_{+1}(t) \sim I_A \exp\left\{-\frac{t}{\tau_1}\right\} + I_B \exp\left\{-\frac{t}{\tau_2}\right\}. \quad (5.6)$$

где  $\tau_1$  и  $\tau_2$  – быстрая и медленная компонента экспоненциального распада экситонов, соответственно,  $I_A$  и  $I_B$  – константы, определяющие вклад каждой из компонент.



1 – набор нейтральных светофильтров; 2 – интерференционные зеркала (а – R=65%, б – R=35%, в – R=5%); 3 – Прямоугольные призмы; 4 – Диэлектрические зеркала (а, б, в – R=99,9%); 5 – Собирающие линзы (а, б – F = 160 мм, в – F = 80 мм); 6 – Кювета с коллоидным раствором КТ CdSe/ZnS; 7 – Фотоумножитель ФК-19; 8 – Измеритель энергии ОРНН; 9 – осциллограф С7-19.

Рисунок 5.20 – экспериментальная схема создания и зондирования одномерной ДР [15]

Измеренные и рассчитанные по Формуле (5.6) зависимости интенсивности дифрагированных импульсов от времени задержки были получены при умеренной интенсивности импульсов  $I_1 = I_2 \approx 0,19$  ГВт/см<sup>2</sup>, формирующих одномерную ДР (Рисунок 5.21а), и при высокой интенсивности  $I_1 = I_2 \approx 0,28$  ГВт/см<sup>2</sup> (Рисунок 5.21б). При умеренных интенсивностях возбуждающих импульсов экспериментально измеренная функция интенсивности дифрагированных импульсов от задержки совпадает с расчётной двухэкспоненциальной функцией с преобладающей медленной составляющей  $\tau_2 = 2,0 \pm 0,5$  нс ( $I_B \approx 16$  МВт/см<sup>2</sup>) и примерно вдвое меньшим вкладом быстрой составляющей релаксации  $\tau_1 = 0,16 \pm 0,06$  нс ( $I_A \approx 9$  МВт/см<sup>2</sup>) (Рисунок 5.21а). При высоких значениях интенсивности импульсов, формирующих одномерную ДР, двухэкспоненциальный спад характеризуется преобладающей начальной быстрой компонентой  $\tau_1 = 0,12 \pm 0,02$  нс ( $I_A \approx 35$  МВт/см<sup>2</sup>) и последующей медленной компонентой  $\tau_2 = 2,9 \pm 0,5$  нс с весом  $I_B \approx 15$  МВт/см<sup>2</sup> (Рисунок 5.21б). Важным экспериментальным фактом стало равное значение веса  $I_B$  медленной компоненты релаксации  $\tau_2$  для двух различных интенсивностей возбуждающих

импульсов. Значение веса  $I_A$  быстрой компоненты релаксации  $\tau_1$  существенно зависит от интенсивности импульсов, формирующих наведённую ДР. При этом, быстрые и медленные компоненты времён релаксации в пределах экспериментальной ошибки совпали для обоих режимов возбуждения.

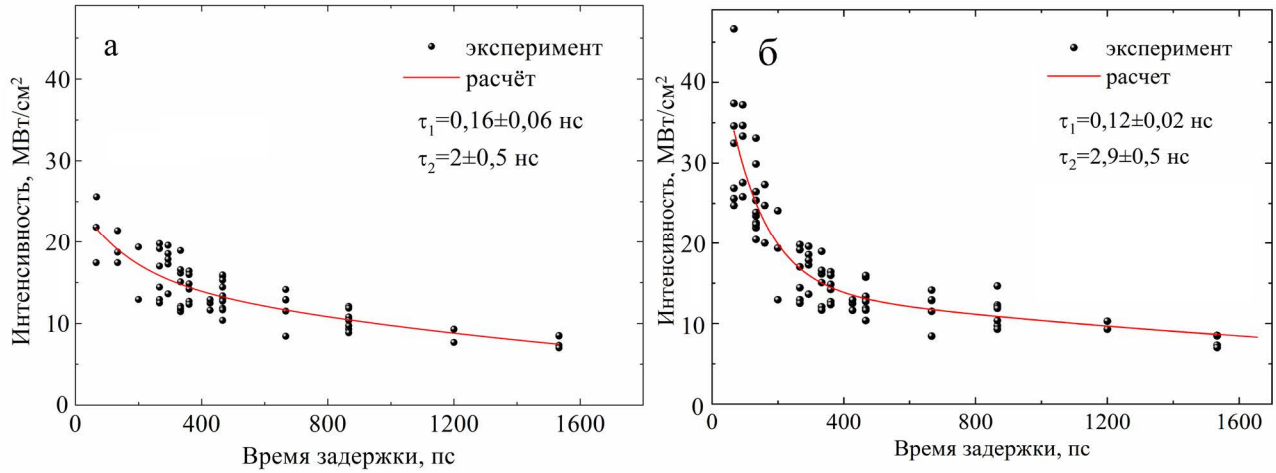


Рисунок 5.21 – Измеренная и рассчитанная зависимости интенсивности дифрагированных импульсов от времени задержки. Интенсивность импульсов, формирующих динамическую одномерную ДР: а)  $I_1 = I_2 \approx 0,19$  ГВт/см<sup>2</sup>; б)  $I_1 = I_2 \approx 0,28$  ГВт/см<sup>2</sup>.

Обнаруженные особенности кинетики возбуждённых экситонов в исследуемых КТ CdSe/ZnS539 объясняются излучательной рекомбинацией экситонов с характерным временем  $\tau_2$  [39, 567, 589] и безызлучательной Оже-рекомбинацией с временем  $\tau_1$  [47, 65, 215-217, 435, 567]. Равный вес  $I_B$  медленной компоненты релаксации для обоих режимов возбуждения указывает на определяющую роль излучательной рекомбинации при наличии в каждой КТ из раствора не более одной электронно-дырочной пары. Быстрая начальная составляющая экспоненциального спада интенсивности дифрагированных импульсов может быть связана с Оже-рекомбинацией [65, 215-217, 566], а также с вероятным захватом электронов или/и дырок на поверхностные состояния [435, 590]. Чем выше интенсивность возбуждения, тем больше вклад быстрой компоненты релаксации ввиду большего числа возбуждённых электронно-дырочных пар, приходящихся на каждую КТ в коллоидном растворе. Из эксперимента было установлено, что при увеличении интенсивности возбуждающих импульсов примерно в 1,5 раза вес быстрой компоненты  $I_A$  возрастает почти в 4 раза, что свидетельствует о возбуждении более одного экситона в среднем на каждую КТ в коллоидном растворе и что приводит к ускоренной безызлучательной рекомбинации возбуждённых экситонов.

## Основные результаты Главы 5

Обнаружена и исследована самодифракция двух мощных ультракоротких лучей лазера на сформированной ими нестационарной ДР при однофотонном резонансном возбуждении экситонов в коллоидных КТ CdSe/ZnS, сопровождаемая самодифракцией на наведённом канале прозрачности. Образование канала прозрачности в коллоидном растворе КТ и наведённой ДР объяснено сосуществующими и конкурирующими процессом насыщения основного электронно-дырочного (экситонного) перехода и длинноволновым штарковским сдвигом спектра экситонного поглощения.

Обнаружен эффективный процесс самодифракции на наведённой в коллоидном растворе КТ CdSe/ZnS дифракционной решётке в случае, когда суммарная энергия двух фотонов возбуждающего её пикосекундного лазерного излучения отстроена как в длинноволновую, так и в коротковолновую область от резонансной частоты основного экситонного перехода [569]. Выявлены сосуществующие и конкурирующие процессы, ответственные за возникновение как фазовой, так и амплитудной ДР. При умеренных уровнях возбуждения образование фазовой ДР объяснено четырёхволновым процессом взаимодействия, для которого величина кубической нелинейной восприимчивости  $\chi^{(3)}$  зависит от интенсивности возбуждения из-за штарковского сдвига спектра экситонного поглощения. При этом меняется поглощение реального (экситонного) оптического перехода, заменяющего промежуточный для суммарной энергии двух фотонов виртуальный переход. Зависимость интенсивности самодифрагированных импульсов от интенсивности возбуждающих импульсов лазера при высоких уровнях возбуждения выше пятой степени объяснена дополнительным процессом поглощения на двухфотонно возбуждённых носителях, который может приводить к формированию не только фазовой, но и амплитудной ДР.

Обнаружено RDFWM в растворе КТ CdSe/ZnS в случае однофотонного резонансного возбуждения экситонов ультракороткими лазерными импульсами, при котором может многократно возрастать нелинейный отклик. Формирование лучей в прямом направлении может быть объяснено как самодифракцией входных импульсов на индуцированной одномерной ДР, так и прямым вырожденным четырёхволновым смешением. Образование лучей в обратном направлении объяснено RDFWM.

## Глава 6 ФОРМИРОВАНИЕ ДИНАМИЧЕСКИХ ФОТОННЫХ КРИСТАЛЛОВ В КОЛЛОИДНОМ РАСТВОРЕ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdSe/ZnS

Отдельным направлением лазерной спектроскопии были выделены процессы дифракции лазерного излучения на наведённых за счёт нелинейного изменения свойств среды в периодических структурах [258, 591-596]. Явление самодифракции изучалось в нелинейно-оптических средах, в том числе и в полупроводниковых наноструктурах [250, 251, 559, 569, 597]. Метод динамических ДР применялся для выявления свойств полупроводников [243-245, 567]. Создание наведённых ДФК важно не только ввиду их применения в качестве методов исследования нестационарных процессов, но и ввиду широких перспектив их внедрения в элементную базу современных оптоэлектронных устройств [598-600], основанных на нелинейном изменении диэлектрической проницаемости полупроводниковых материалов [250, 251, 559, 569, 597].

ФК являются материалами, характеризующиеся периодической модуляцией диэлектрической проницаемости, период которой сравним с длиной волны света [268, 601]. Активно разрабатываются ФК, собираемые из плотноупакованных субмикронных диэлектрических сферических частиц [295, 602-604], но их применение ограничено числом возможных типов кристаллических решёток. Данного недостатка лишены создаваемые ДФК на основе растворов КТ с контролируемой размерностью, формой и размером элементарной ячейки, а также пространственной симметрией.

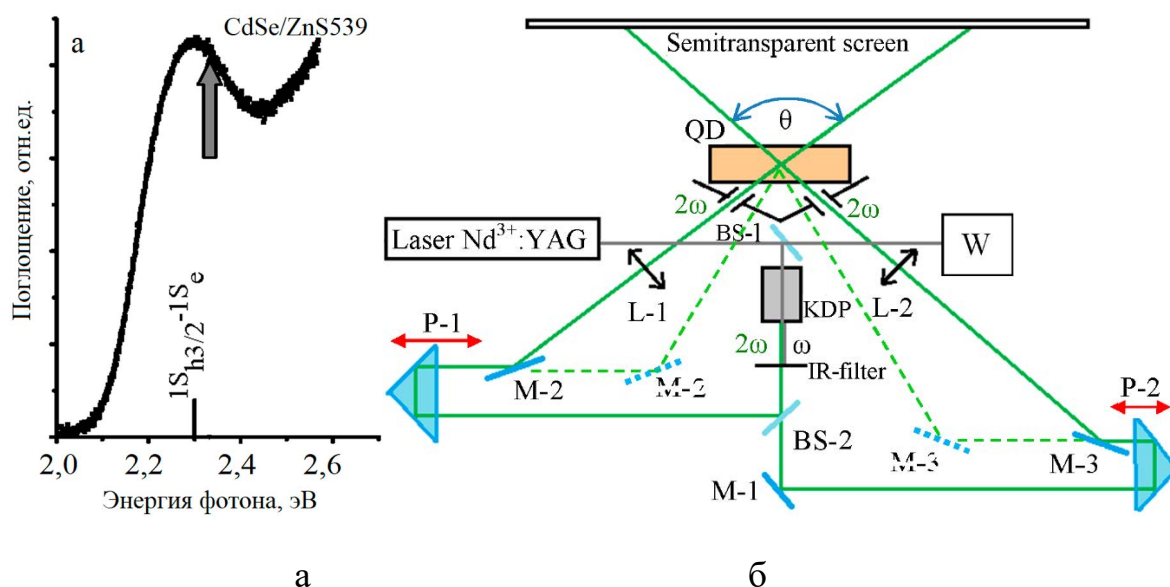
### 6.1 Динамический одномерный фотонный кристалл в коллоидном растворе квантовых точек CdSe/ZnS: самодифракция и стоп-зона

В данном разделе исследована самодифракция на одномерном ДФК, созданном в коллоидном растворе КТ CdSe/ZnS при резонансном возбуждении основного экситонного перехода  $1S_{n3/2} - 1S_e$  двумя взаимодействующими гауссовыми лазерными лучами. Существенная модуляция показателя преломления ( $\Delta n \approx 10^{-3}$ ) в поглощающем растворе КТ приводит к формированию ДФК, сосуществующая с уменьшением поглощения, ответственным за образование наведённой амплитудной ДР. Важной особенностью самодифрагированных лазерных лучей стало их распространение не только в направлениях, определяющихся явлением самодифракции на динамической ДР, но и удовлетворяющих условию Лауэ [605].



### 6.1.1 Описание эксперимента

В работе использованы сферические КТ CdSe с оболочкой из монослоя более широкозонного полупроводника ZnS и гидрофобным слоем на поверхности, препятствующим слипанию КТ в растворе гексана, выращенные методом металлоорганического синтеза в Республике Беларусь компанией NFM LTD. Нелинейно-оптические процессы в коллоидных растворах КТ CdSe/ZnS539 изучены при однофотонном возбуждении основного экситонного перехода  $1S_{h3/2} - 1S_e$  (Рисунок 6.1а) мощными пикосекундными импульсами второй гармоники Nd<sup>3+</sup>:YAG-лазера (2,33 эВ), работающего в режиме пассивной синхронизации мод. Излучение лазера представляет из себя цуг из 20-25 35-пикосекундных импульсов с аксиальным периодом 7 нс, превосходящим время релаксации электронно-дырочных пар (экситонов) в КТ при комнатной температуре [39, 567, 589]. Для осуществления резонансного возбуждения основного экситонного перехода по предварительно измеренным спектрам пропускания подобраны КТ соответствующего размера. Радиус и дисперсия размеров ( $2,6 \pm 0,3$  нм) использованных КТ были определены при сравнении положения максимума поглощения и значения полуширины спектра с результатами теоретических расчётов зависимости энергетического спектра экситонного поглощения КТ CdSe от их размера [16].



М-1, М-2, М-3 – диэлектрические зеркала,  $R_{532} = 99,9\%$ ; L-1, L-2 – линзы ( $f=80$  мм); BS\_1 – диэлектрическое зеркало  $R_{1064} = 90\%$ ; BS\_2 – диэлектрическое зеркало  $R_{532} = 50\%$ ; KDP – кристалл удвоения частоты; P-1, P-2 – прямоугольные призмы; QD – кювета с коллоидным раствором КТ CdSe/ZnS539 (толщина 1мм); W – измеритель энергии OPHIR.

Рисунок 6.1 – а) спектр поглощения коллоидного раствора КТ CdSe/ZnS (вертикальной чертой обозначена энергия основного экситонного перехода, стрелка соответствует энергии фотонов лазерного излучения); б) схема экспериментальной установки [605, 606]

Схема двулучевого возбуждения кюветы с коллоидным раствором КТ CdSe/ZnS представлена на Рисунке 6.1б. Размер кюветы составляет 1 мм, угол пересечения лучей в коллоидном растворе  $\theta$  изменялся положением зеркал М-2 и М-3. Временная задержка между лучами настраивалась с помощью призм Р-1 и Р-2 с точностью 3 пс. Оба пересекающихся в кювете луча второй гармоники имели одинаковую интенсивность. При фотографировании и измерении распределения интенсивности по поперечному сечению лазерных лучей на выходе из коллоидного раствора КТ использовалась сопряженная с компьютером фотокамера Nikon D70 с линейной зависимостью выходного сигнала от интенсивности света на входе. Энергия в каждом пуге импульсов контролировалась измерителем энергии ОРНІR. Все измерения проведены при комнатной температуре. Концентрация КТ в коллоидном растворе составляла около  $10^{17} \text{ см}^{-3}$  (линейное пропускание  $\alpha=35 \text{ см}^{-1}$ ).

### 6.1.2 Экспериментальные результаты и их обсуждение

На Рисунках 6.2а,б представлены изображения дифракционных картин, образованных в результате самодифракции двух пересекающихся в сильнопоглощающем коллоидном растворе КТ (пропускание менее 3%) лазерных лучей второй гармоники  $Nd^{3+}:YAG$ -лазера ( $\lambda = 532 \text{ нм}$ ) с одинаковой интенсивностью ( $I_0 \approx 0,2 \text{ ГВт/см}^2$  – интенсивность импульса с максимальной энергией в пуге) и распределения интенсивности по поперечному сечению (Рисунке 6.2 в,г) при двух различных значениях угла  $\theta$  (Рис.2:  $\theta = 20^\circ$  и Рис.3:  $\theta = 110^\circ$ ) [605].

При резонансном возбуждении основного экситонного перехода в КТ CdSe/ZnS на выходе из кюветы с коллоидными КТ кроме двух лучей, распространяющихся в направлении входных лучей, обнаружены лучи, распространяющиеся вдоль образующих конусов, вершины которых расположены в области сформированного фотонного кристалла (при сечении плоскостью экрана – гиперболы, Рисунок 6.2 а, б). Кроме того, для случая, когда взаимодействие лазерных лучей происходит под углом  $\theta=20^\circ$ , формируются 1-ый и -2-ой порядки самодифракции ( $I_1, I_{-2}$ , Рисунок 6.2а) на наведённом ДФК с периодом:  $\Lambda = \frac{\lambda}{2\sin(\theta/2)}$ .

Измеренные углы  $\varphi_1 = \varphi_{-2} = 31^\circ$  лучей 1-ого и -2-ого порядков самодифракции  $m$  на ДФК совпадают с рассчитанными ( $\varphi_m = \arcsin [[2m + 1] \sin \frac{\theta}{2}]$ ).

Для случая взаимодействия лазерных лучей под углом  $\theta=110^\circ$  возможна самодифракция лучей на наведённом ДФК, однако -1-ый порядок самодифракции  $I_{-1}$  одного

из лучей, будет совпадать по направлению с 0-ым порядком самодифракции  $I_0$  для второго луча, участвующего в формировании наведённого фотонного кристалла (Рисунок 6.2б).

Из расчёта следует (Рисунок 6.2 д, е), что при взаимодействии двух гауссовых лазерных лучей в коллоидном растворе КТ обнаруженное распространяющееся вдоль конической поверхности самодифрагированное излучение (Рисунок 6.2а,в; Рисунок 6.2б,г) удовлетворяет условию Лауэ дифракции лучей на цепочке атомов (Рисунок 6.3):

$$(\mathbf{k}_{diff} - \mathbf{k}_0)\Lambda = m, \quad (6.1)$$

где  $\mathbf{k}_0$  – волновой вектор падающей на цепочку атомов волны,  $\mathbf{k}_{diff}$  – волновой вектор дифрагированной волны. При сечении плоскостью экрана параллельной оси конуса образуются гиперболы:  $x^2tg^2\left(\frac{\pi}{2} - \varphi_m\right) = y^2 + h^2$ , где  $h=50$  мм – расстояние от фотонного кристалла до экрана,  $x, y$  – декартовы координаты.

Из-за эффекта самовоздействия (распространение ограниченного в поперечном сечении светового луча в среде, локальные параметры которой зависят от интенсивности света) два лазерных луча с гауссовым распределением интенсивности в поперечном сечении, при котором интенсивность резко спадает от центра к периферии по закону:  $I \sim \exp\left\{-\frac{4r^2 \ln 4}{w^2}\right\}$  ( $r$  – радиальная координата,  $w$  – ширина лазерного луча на полувысоте), инициируют периодическое изменение диэлектрической проницаемости среды и формируют линейную динамическую фотонную структуру, подобную цепочке атомов (Рисунок 6.4). Гауссово распределение интенсивности лазерных лучей приводит к формированию периодической динамической структуры с убывающей к периферии сечения луча модуляцией диэлектрической проницаемости. Излучение, формирующие данную динамическую структуру в коллоидных КТ CdSe/ZnS, "чувствуют" её границы (размер сформированногоДФК, на котором происходит самодифракция, меньше площади поперечного сечения луча) и дифрагируют в направлениях, определяемых условием (1). В работе А.А. Борща и соавторов [244] были обнаружены растянутые по вертикали нулевые порядки самодифракции излучения лазера на динамических ДР в кристаллах сульфида кадмия. Применение теории дифракции Лауэ на одномерном кристалле (цепочке атомов) позволяет объяснить образование на экране отрезков гипербол, вырождающихся в прямые линии для лучей, пересекающихся под малым углом [605].

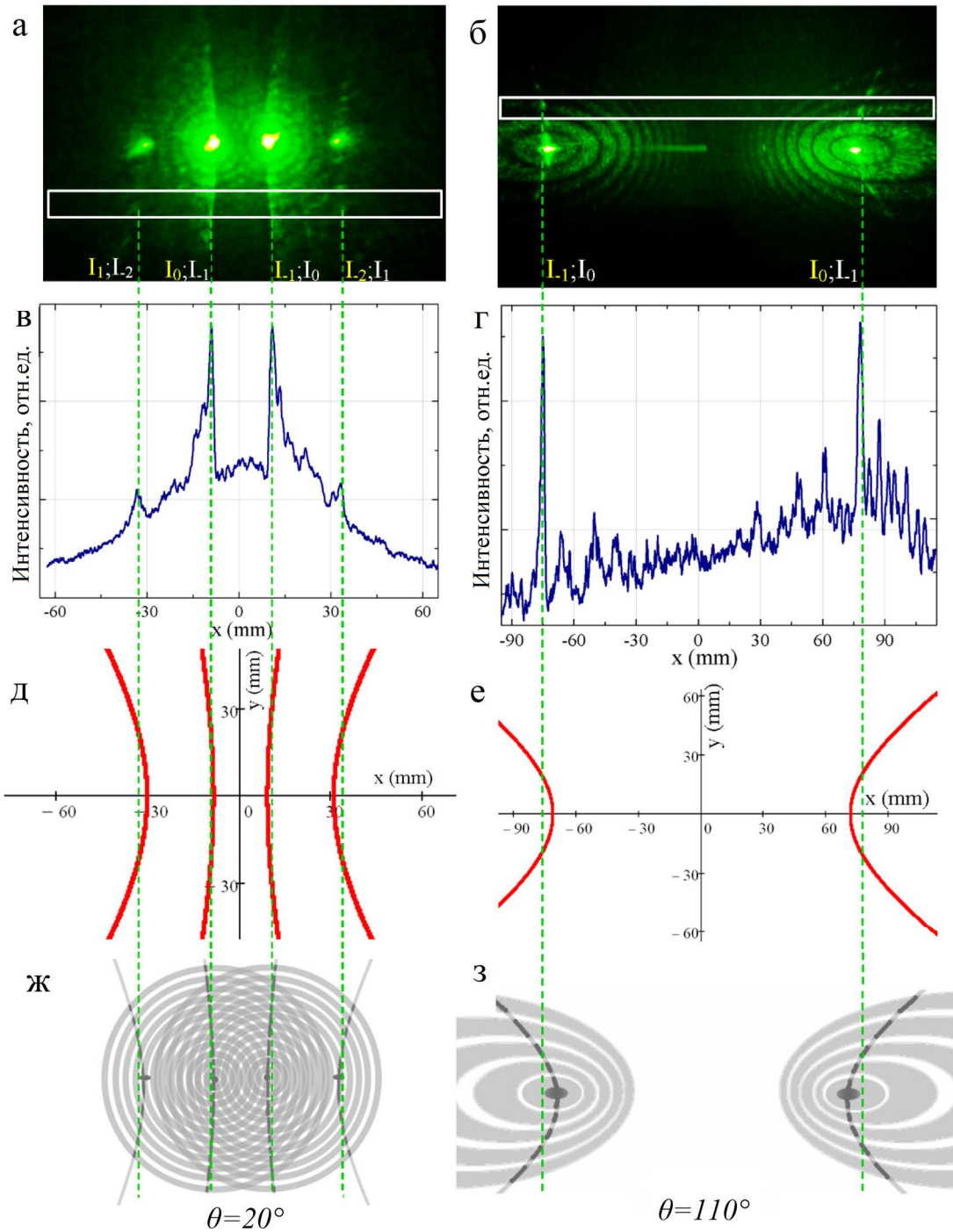


Рисунок 6.2 – измеренное (а и б) распределение интенсивности самодифрагированных импульсов на одномерном ДФК, сформированном при взаимодействии двух лазерных импульсов в коллоидном растворе КТ CdSe/ZnS. Распределение интенсивности по поперечному сечению (в и г), выделенному белым прямоугольником на рисунках а и б, соответственно. Рассчитанное (д и е) распределение интенсивности самодифрагированного излучения на одномерном ДФК и результат моделирования при сосуществовании самодифракции на наведённой диафрагме и самодифракции на одномерном ДФК (ж и з) (угол взаимодействия лазерных лучей  $\theta=20^\circ$  и  $\theta=110^\circ$ , соответственно) [605]

Формирование на дифракционной картине колец, типичных для дифракции Френеля на круглом отверстии, связано с распространением гауссовых лазерных лучей в высокопоглощающем коллоидном растворе КТ, приводящим к формированию канала прозрачности в результате насыщения основного экситонного перехода КТ [559, 564, 565, 568, 607] и к самодифракции луча на наведённой диафрагме. Изображение на экране сечений конусов дифрагированного излучения в виде прерывистых гипербол (Рисунок 6.2 а, б – эксперимент, Рисунок 6.2 ж, з – моделирование) связано с одновременным существованием двух процессов самовоздействия – самодифракции на наведённой диафрагме и самодифракции на одномерном ДФК. В областях пространства, соответствующих ярким кольцам на дифракционной картине, излучение, сформированное в результате самодифракции на одномерном ДФК, интерферирует с излучением, образованным при дифракции Френеля на круглом отверстии, вследствие чего на экране образуется изображение в виде неоднородных по интенсивности гипербол. При нарушении условий когерентности для двух лучей лазера самодифракция на одномерном фотонном кристалле пропадала, в то время как самодифракция на наведённых каналах прозрачности каждого из лучей сохранялась.

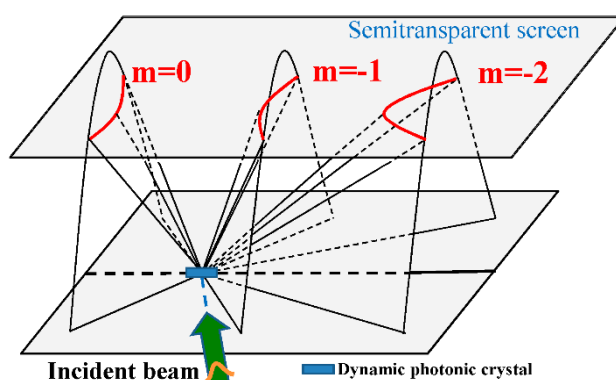


Рисунок 6.3 – схема формирования дифрагированного на одномерном фотонном кристалле излучения [605]

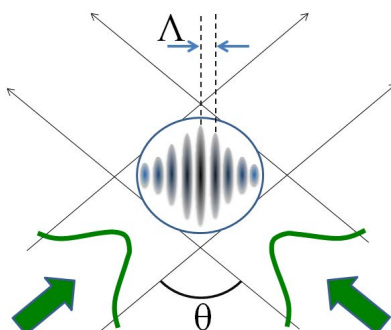


Рисунок 6.4 – схема формирования одномерного ДФК двумя гауссовыми лазерными импульсами [605]

Для увеличения размера одномерного фотонного кристалла при сохранении интенсивности в максимумах интерференционной картины в экспериментальную схему, представленную на Рисунке 6.1б был добавлен усилитель лазерного излучения, в результате чего удалось почти полностью подавить самодифракцию на наведённых диафрагмах и достичь самодифракции только на одномерном фотонном кристалле в виде излучения в конусе, отображающегося на экране в виде непрерывных гипербол (Рисунок 6.5а). При увеличении интенсивности одного из лучей контраст модуляции периодического изменения диэлектрической проницаемости коллоидного раствора КТ в интерференционном поле двух взаимодействующих лазерных импульсов уменьшался, что влекло образование двух типов самодифракции – на одномерном ФК и наведённых диафрагмах (Рисунок 6.5б).

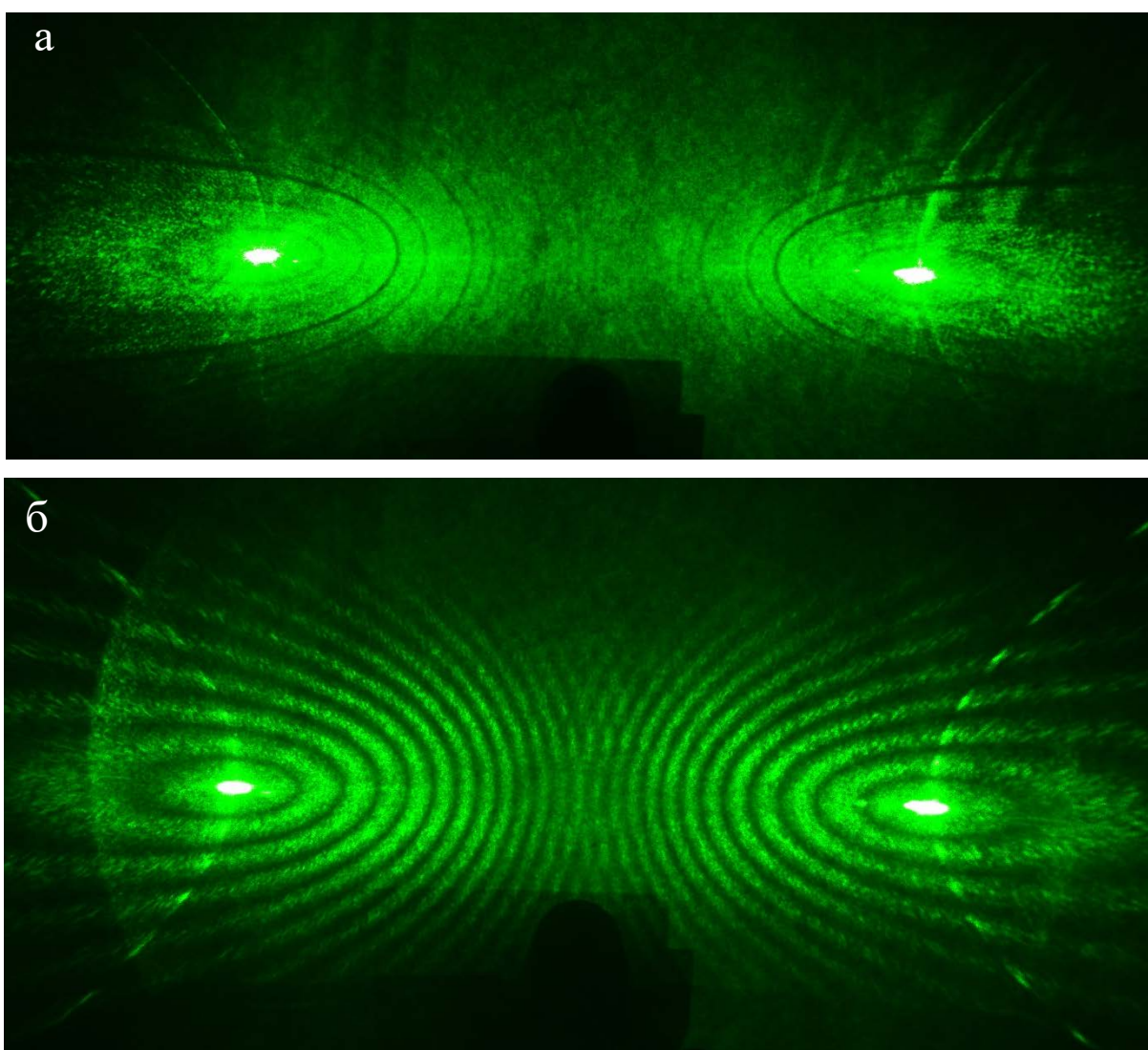


Рисунок 6.5 – измеренные распределения интенсивности самодифрагированного излучения на одномерном ДФК, сформированном при интерференции двух гауссовых лазерных лучей в коллоидном растворе КТ CdSe/ZnS (угол взаимодействия  $\theta=110$ ) при интенсивностях

$$\text{падающих лучей } I_1 = I_2 = 0,2 \frac{\text{ГВт}}{\text{см}^2} \text{ (а) и } I_1 = 0,25 \frac{\text{ГВт}}{\text{см}^2}, I_2 = 0,2 \frac{\text{ГВт}}{\text{см}^2} \text{ (б)}$$

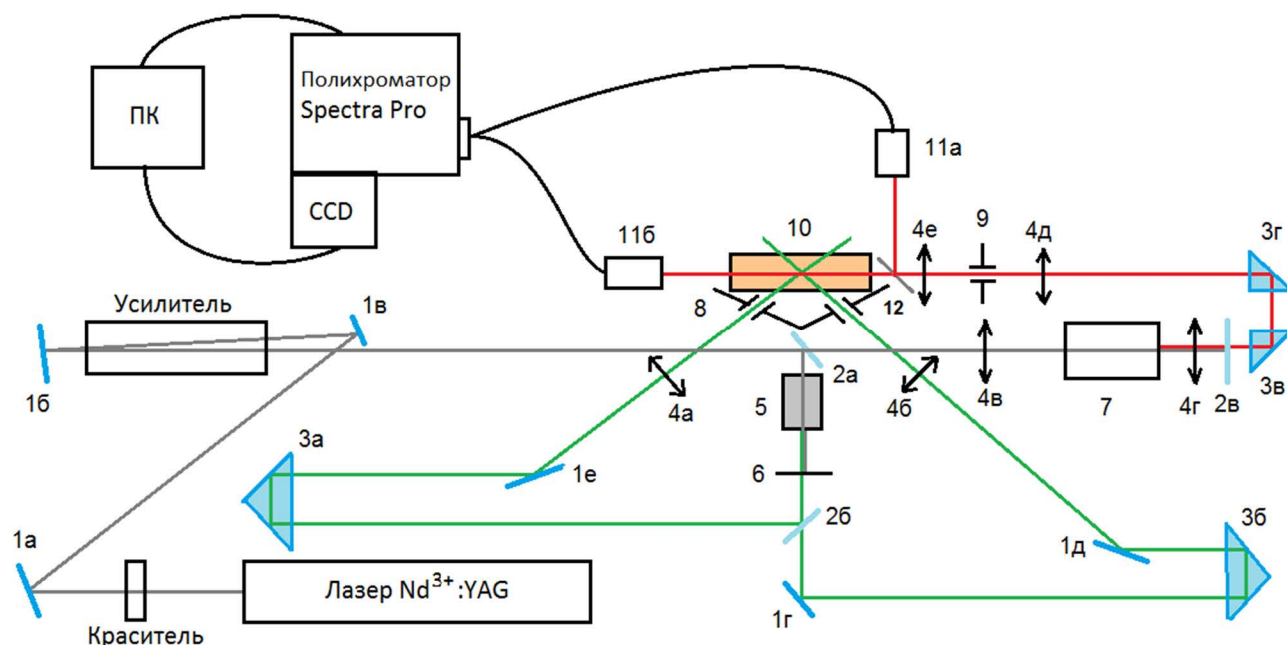
Образование наведённой амплитудной ДР и канала прозрачности в сильнопоглощающем коллоидном растворе КТ при однофотонном возбуждении экситонов в КТ CdSe/ZnS двумя взаимодействующими лазерными лучами вызвано сосуществованием и конкуренцией между процессами насыщения основного экситонного перехода и длинноволнового штарковского сдвига спектра экситонного поглощения [559, 569, 597]. Образование одномерногоДФК происходит за счёт периодического изменения диэлектрической проницаемости в интерференционном поле пересекающихся в растворе коллоидных КТ CdSe/ZnS двух гауссовых лазерных импульсов. Ввиду небольшой отстройки частоты возбуждающего лазерного излучения от частоты неоднородно уширенного основного экситонного перехода КТ CdSe/ZnS539 (Рисунок 6.1а) нелинейное изменение поглощения сопровождается сильным нелинейным изменением показателя преломления [10], что обуславливает формирование наведённой фазовой ДР – динамического фотонного кристалла. При этом модуляция показателя преломления в коллоидных КТ может достигать значений  $\Delta n \approx 10^{-3}$  [559], что может приводить к образованию динамической фотонной стоп-зоны в одномерном фотонном кристалле [605]. Длина волны стоп-зоны одномерногоДФК определяется по формуле:

$$\lambda_{st-b} = \frac{\lambda_{ex} n}{\sin \frac{\theta}{2}}, \quad (6.2)$$

### 6.1.3 Стоп-зона одномерного динамического фотонного кристалла

Для экспериментального обнаружения и измерения длины волны стоп-зоны была создана установка накачки и зондирования, схема которой изображена на Рисунке 6.6. Излучение лазера на основной частоте делилось интерференционным зеркалом (2а) на два луча. Прошедшее через зеркало (2а) излучение лазера использовалось для возбуждения пикосекундного континуума в тяжёлой воде, который применялся в качестве широкополосного зондирующего излучения. Частота излучения, отражённого от зеркала (2а) удваивалась кристаллом KDP (5), после чего луч второй гармоники разделялся на два луча зеркалом (2б). Два луча второй гармоники, проходя через системы оптических задержек, совмещаются во времени с помощью регулируемого положения призм 3а и 3б с точностью до 3 пс. Интенсивности лучей накачки регулировались фокусировкой с помощью линз 4а и 4б. Для подавления засветки образца переотражённым излучением устанавливался экран с диафрагмами (8).

Луч на основной частоте проходил через телескопическую систему, состоящую из линз 4в и 4г, в фокусе которой располагалась кювета с тяжёлой водой (7), после чего излучение лазера блокировалось интерференционным зеркалом 2в. Излучение пикосекундного континуума (зондирующего луча) совмещалось во времени с лучами накачки, проходя через призмы 3в и 3г регулируемым положением на оптической скамье. Оптические пути всех лучей составляли  $192,5 \pm 0,1$  см. Точность настройки разности хода по времени составляла до 3 пс. Линза 4д использовалась для фокусировки зондирующего излучения на диафрагму размером  $100 \times 100$  мкм, формируя источник света необходимого размера. С помощью линзы 4е формировалось изображение источника света (диафрагмы) в области пересечения двух лучей накачки. Плоскопараллельная пластинка (12), установленная перед кюветой с коллоидным раствором КТ, отводила часть излучения на вход световода 11а, которое использовалось для измерения спектра падающего излучения континуума.



1(а-е) – диэлектрические зеркала ( $R_{1064} = 99,9\%$ ); 2а – диэлектрическое зеркало ( $R_{1064} = 30\%$ ); 2б – диэлектрическое зеркало  $R_{532} = 50\%$ ; 2в – диэлектрическое зеркало ( $R_{1064} = 99,9\%$ ); 3(а-б) – призмы; 4(а-е) – линзы; 5 – KDP; 6 – светофильтр СЗС-25; 7 – кювета с тяжёлой водой ( $D_2O$ ); 8 – экран с диафрагмами; 9 – диафрагма; 10 – кювета с КТ, 11(а, б) – световоды, 12 – плоскопараллельная стеклянная пластинка

Рисунок 6.6 – схема экспериментальной установки создания и зондирования одномерного ДФК



Прошедший сквозь стеклянную пластинку и сформированный двумя лучами накачки одномерный ДФК, пикосекундный континуум фокусировался на входе в световод 11б. В результате измерялись спектры падающего и прошедшего через одномерный ДФК излучения пикосекундного континуума, которые использовались для расчёта спектров пропускания  $T = I/I_0$  (где  $I$  – интенсивность прошедшего излучения континуума,  $I_0$  – интенсивность падающего излучения континуума).

Схема пересечения двух лучей, создающих одномерный ДФК, и зондирующего луча показана на Рисунке 6.7. Зондирующее излучение проходит через ДФК в направлении периодического изменения показателя преломления, то есть в направлении, в котором данная периодическая структура способна работать в качестве динамического интерференционного зеркала.

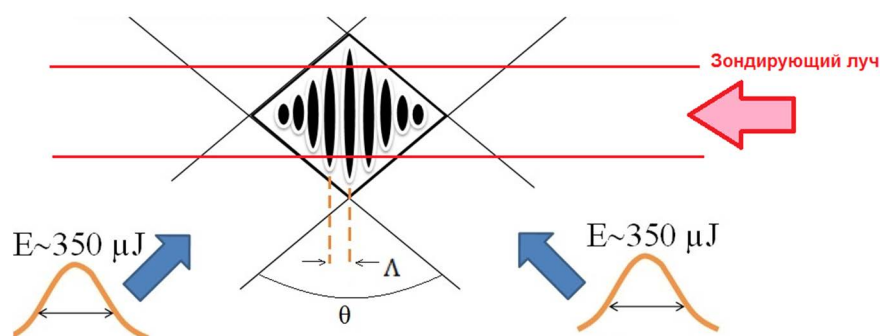


Рисунок 6.7 – схема пересечения зондирующего луча и двух лучей накачки внутри кюветы с коллоидным раствором КТ

В результате серии измерений спектров пропускания сформированного одномерного ДФК ( $T$ ) и спектров невозбуждённого коллоидного раствора КТ CdSe/ZnS539 ( $T_0$ ) были рассчитаны спектры пропускания одномерного ДФК по формуле  $T_{\text{ФК}} = T/T_0$ . Совмещение двух лучей накачки, формирующих ДФК, контролировалось по картине самодифракции – изображения сечений конусов самодифракции (гипербол). Представленный на Рисунке 6.8а спектр пропускания  $T_{\text{ФК}}$  является усреднённым спектром по серии из 10 измерений. Был посчитан угол  $\theta \approx 112,4^\circ$ , для которого длина волны стоп-зоны  $\lambda_{\text{st-b}} \approx 880$  нм при  $n = 1,375$  (показатель преломления гексана), обнаруженная по спектру пропускания, совпадает с теоретически рассчитанной по Формуле (6.2).

Глубина и ширина минимума в спектре пропускания зависит от произведения  $N\Delta n$ , где  $N$  – количество периодов в образовавшейся структуре,  $\Delta n$  – изменение показателя преломления. Ранее было рассчитано  $\Delta n \approx 10^{-3}$  [559] (Глава 5). Сосуществование эффекта

насыщения поглощения экситонного перехода  $1S_{h3/2} - 1S_e$  и длинноволнового штарковского сдвига приводят к возникновению амплитудной ДР в растворе КТ CdSe/ZnS при возбуждении вблизи оптического резонанса лазерным излучением высокой интенсивности. Формирование одномерного ДФК связано с периодической модуляцией диэлектрической проницаемости в области взаимодействия двух лазерных лучей. Ввиду небольшой отстройки частоты возбуждающего лазерного излучения от частоты неоднородно уширенного основного экситонного перехода КТ CdSe/ZnS539 нелинейное изменение поглощения сопровождается сильным нелинейным изменением показателя преломления, что обуславливает формирование наведённой фазовой ДР – одномерного ДФК.

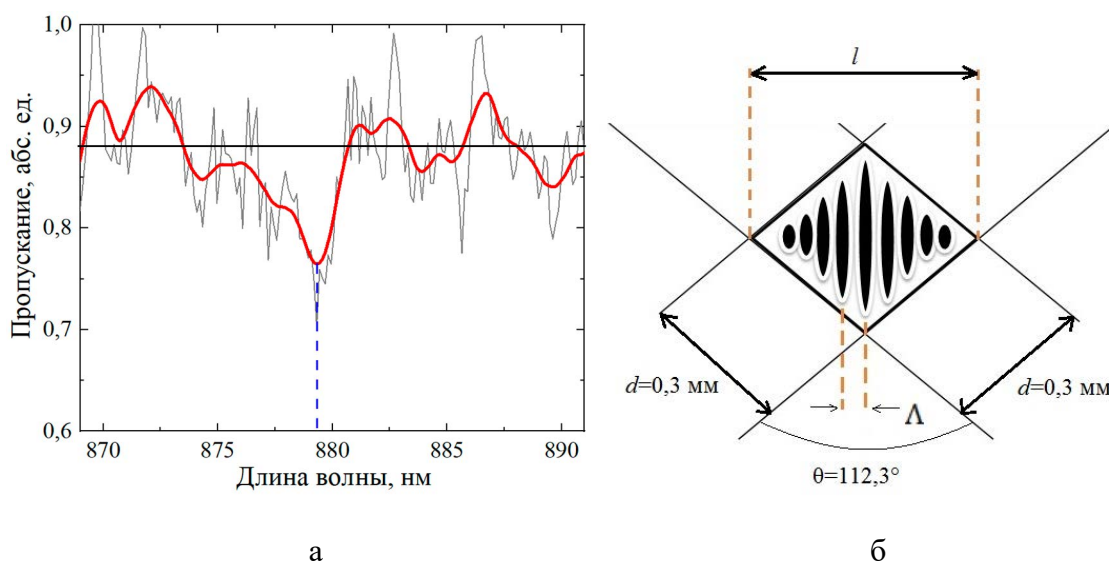


Рисунок 6.8 – а) спектр пропускания одномерного ДФК; б) схема пересечения лучей для расчёта количества периодов образовавшейся структуры

Рассчитанное количество периодов  $N$  для образовавшейся структуры (Рисунок 6.8б) составило  $N = l/\Lambda \approx 1600$ , где  $l \approx 0,5$  мм – длина одномерного ДФК,  $\Lambda = 320$  нм – период одномерного ДФК, рассчитанный по Формуле 6.2. Таким образом,  $N\Delta n \approx 1,6$  в условиях проведённого эксперимента. Чем больше произведение  $N\Delta n$ , тем глубже минимум пропускания.

Схематично на Рисунке 6.9 показаны спектры пропускания в области длины волны стоп-зоны одномерного ДФК при разных значениях произведения  $N\Delta n$ . Экспериментальное изменение пропускания составляло  $\approx 10\%$ , что соответствует  $N\Delta n \approx 2$ . Таким образом, результаты эксперимента и теоретические расчёты довольно хорошо согласуются, что подтверждает предположение о существовании стоп-зоны наведённого одномерного ДФК на длине волны 880 нм. Для образования фотонной стоп-зоны необходимо увеличение параметра

$N\Delta n$  до значений  $\sim 20$ . Чтобы увеличить значение параметра необходимо увеличивать угол пересечения двух лазерных лучей, а также площадь поперечного сечения лазерных лучей, при этом не теряя их интенсивность.

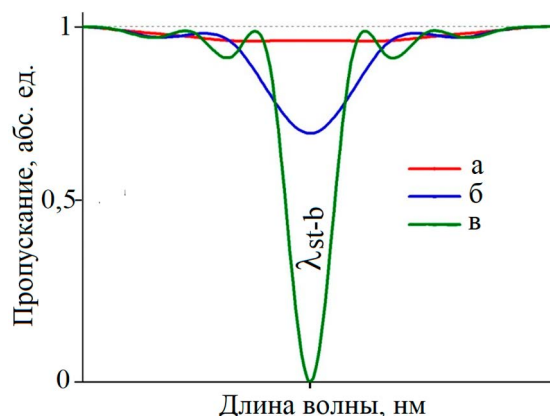


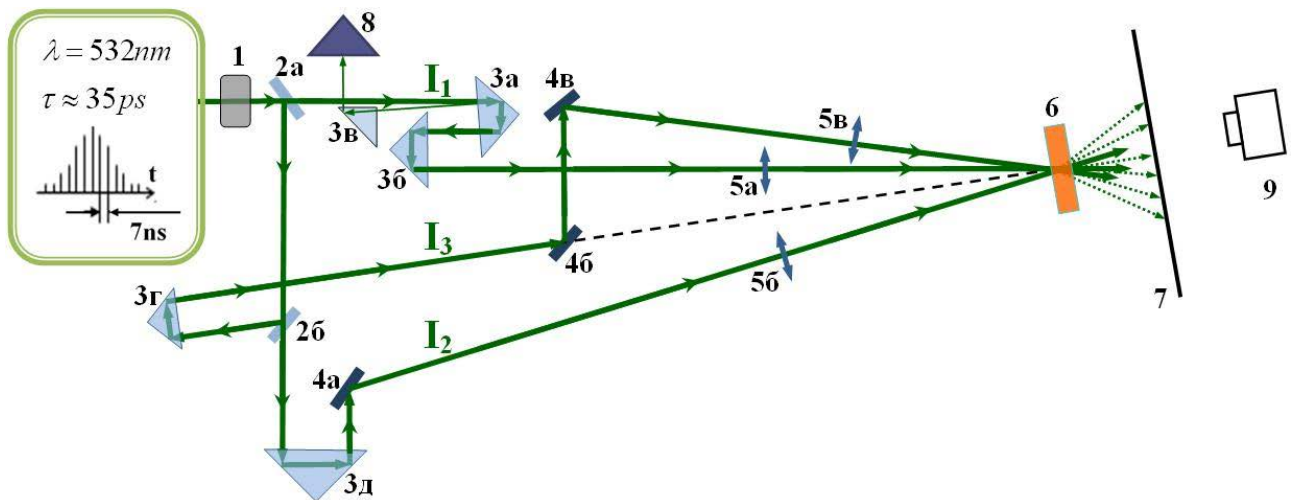
Рисунок 6.9 – схематическое изображение пропускания при различных значениях произведения  $N\Delta n$ : а)  $N\Delta n \approx 1$ ; б)  $N\Delta n \approx 3$ ; в)  $N\Delta n \approx 20$ ; где  $N$  – количество периодов одномерного ДФК,  $\Delta n$  – модуляция показателя преломления

## 6.2 Взаимодействие трёх пикосекундных лазерных импульсов в коллоидном растворе квантовых точек CdSe/ZnS

В данной главе изучены особенности нелинейных процессов и самодифракции трёх взаимодействующих лазерных импульсов при однофотонном резонансном возбуждении основного экситонного перехода в коллоидных КТ CdSe/ZnS515. При распространении в поглощающей нелинейной среде трёх взаимодействующих пересекающихся лазерных лучей, в наведённом интерференционном поле возможно образование динамической двумерной ДР (двумерного ДФК), ввиду периодического пространственного изменения преломления и/или поглощения. На сформированной нестационарной ДР возможен процесс самодифракции лазерных лучей, создавших её [597, 608].

### 6.2.1 Схема экспериментальной установки

Схема экспериментальной установки для установления особенностей самодифракции трёх лучей лазера на двумерной динамической ДР в коллоидном растворе КТ CdSe/ZnS15 представлена на Рисунке 6.10. Излучение второй гармоники  $Nd^{3+}:YAG$ -лазера ( $\lambda=532\text{nm}$ ) в виде цуга пикосекундных импульсов (аксиальный период 7 нс) интерференционными зеркалами (2а – коэффициент отражения  $R = 65\%$  и 2б – коэффициент отражения  $R = 35\%$ ), делилось на три луча  $I_1$ ,  $I_2$  и  $I_3$ . Оптические пути трёх лучей выровнены с точностью до 1 пс, так что 35-ти пикосекундные импульсы достигали образца одновременно. Оптические пути каждого из лучей были выровнены с помощью оптических задержек, реализованных с помощью призм (3 а, б, г, д) (линия задержки  $I_1$  регулировалась призмой 3а с шагом 10 мкм и  $I_3$  – призмой 3г с шагом и 0,1 мм). Лучи  $I_1$  и  $I_2$  распространялись в параллельной оптическому столу плоскости, а луч  $I_3$  был поднят из данной плоскости интерференционным зеркалом ((4б, в),  $R = 99,9\%$ ), что позволило получить три некопланарных когерентных лазерных луча.



1 – нейтральные светофильтры; 2 – интерференционные зеркала (а –  $R=65\%$ , б –  $R=35\%$ ); 3 – прямоугольные призмы; 4 – диэлектрические зеркала (а, б, в  $R_{532}=99,9\%$ ); 5 – собирающие линзы (а, б –  $F = 160$  мм, в –  $F = 80$  мм); 6 – кювета с коллоидным раствором КТ CdSe/ZnS; 7 – полупрозрачный экран; 8 – измеритель энергии OPHIR; 9 – фотокамера Nikon D70

Рисунок 6.10 – схема экспериментальной установки для создания в растворе КТ CdSe/ZnS двумерного ДФК и изучения его свойств [15]

Интенсивность каждого из трёх лазерных импульсов увеличивалась фокусировкой линзами ((5а, б) –  $f = 160$  мм и (5в) –  $f = 80$  мм). Все три лазерных импульса обладали равной энергией, достигнув образца (6). Энергии цугов пикосекундных импульсов измерялась

измерителем энергии OPHIR. С помощью набора нейтральных светофильтров (1) изменялась энергия падающего на образец лазерного излучения. Три лазерных луча достигали кювету и пересекались в коллоидном растворе КТ CdSe/ZnS515 (6). Полупрозрачный экран (7) устанавливался перпендикулярно высоте пирамиды, образованной лучами  $I_1$ ,  $I_2$  и  $I_3$ . Изображение прошедших и самодифрагированных лазерных лучей снималось с экрана фотоаппаратом Nikon D70 (9).

Для исследований самодифракции трёх лазерных импульсов использовался коллоидный раствор КТ CdSe/ZnS515 с высокой концентрацией ( $\alpha = 35 \text{ см}^{-1}$ , радиус 2.4 нм, дисперсия размеров 15%, концентрация около  $10^{17} \text{ см}^{-3}$ ). Спектр пропускания коллоидного раствора КТ CdSe/ZnS515 представлен на Рисунке 6.11б, на вставке представлена схема однофотонного резонансного возбуждения основного перехода.

При взаимодействии трёх некопланарных когерентных электромагнитных волн ( $E_i = E_{0i} \cos(\omega t - \mathbf{k}_i \mathbf{r} + \varphi_{0i})$ ,  $i = 1, 2, 3$ ), пересекающихся в нелинейно-оптической среде (Рисунок 6.11а) может формироваться нестационарная двумерная ДР ввиду возникновения пространственной модуляции диэлектрической проницаемости среды в наведённом интерференционном поле, характеризуемом пространственным периодическим двумерным распределением интенсивности. При пересечении трёх плоских когерентных волн происходит их интерференция, в результате которой формируются периодически чередующиеся области с минимальной и максимальной интенсивностью:

$$I = \sum_i E_{0i}^2 + \sum_{j < i} 2E_{0i}E_{0j} \cos[(\mathbf{k}_j - \mathbf{k}_i)\mathbf{r} + \varphi_{0j} - \varphi_{0i}], \quad (6.3)$$

где  $i, j = 1, 2, 3$ ;  $E_{0i, j}$  – амплитуды падающих электромагнитных плоских волн,  $\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_j$  – волновые векторы и  $\varphi_{0i}, \varphi_{0j}$  – начальные фазы соответствующих электромагнитных волн.

Рассчитанное распределение интенсивности в области пересечения трёх электромагнитных волн, обладающих равными амплитудами напряжённостей, представлено на Рисунке 6.11в. Данное распределение обладает периодичностью в двух направлениях, характеризуемыми векторами  $\mathbf{a}_1$  и  $\mathbf{a}_2$  одинаковой длины. Одним из простых способов определения периодов  $|a_1|$  и  $|a_2|$  стало представление взаимодействия трёх плоских электромагнитных волн, заданными волновыми векторами  $\mathbf{k}_1$ ,  $\mathbf{k}_2$  и  $\mathbf{k}_3$ , в виде суперпозиции взаимодействия трёх пар волн –  $\mathbf{k}_1$  и  $\mathbf{k}_2$ ,  $\mathbf{k}_1$  и  $\mathbf{k}_3$ ,  $\mathbf{k}_2$  и  $\mathbf{k}_3$  (Рисунок 6.11г). Каждая взаимодействующая пара электромагнитных волн образует стоячую волну, что в нелинейной среде приводит к формированию нестационарной ДР с периодом  $\Lambda = \frac{\lambda}{2\sin\theta}$  (параграф 1.5).

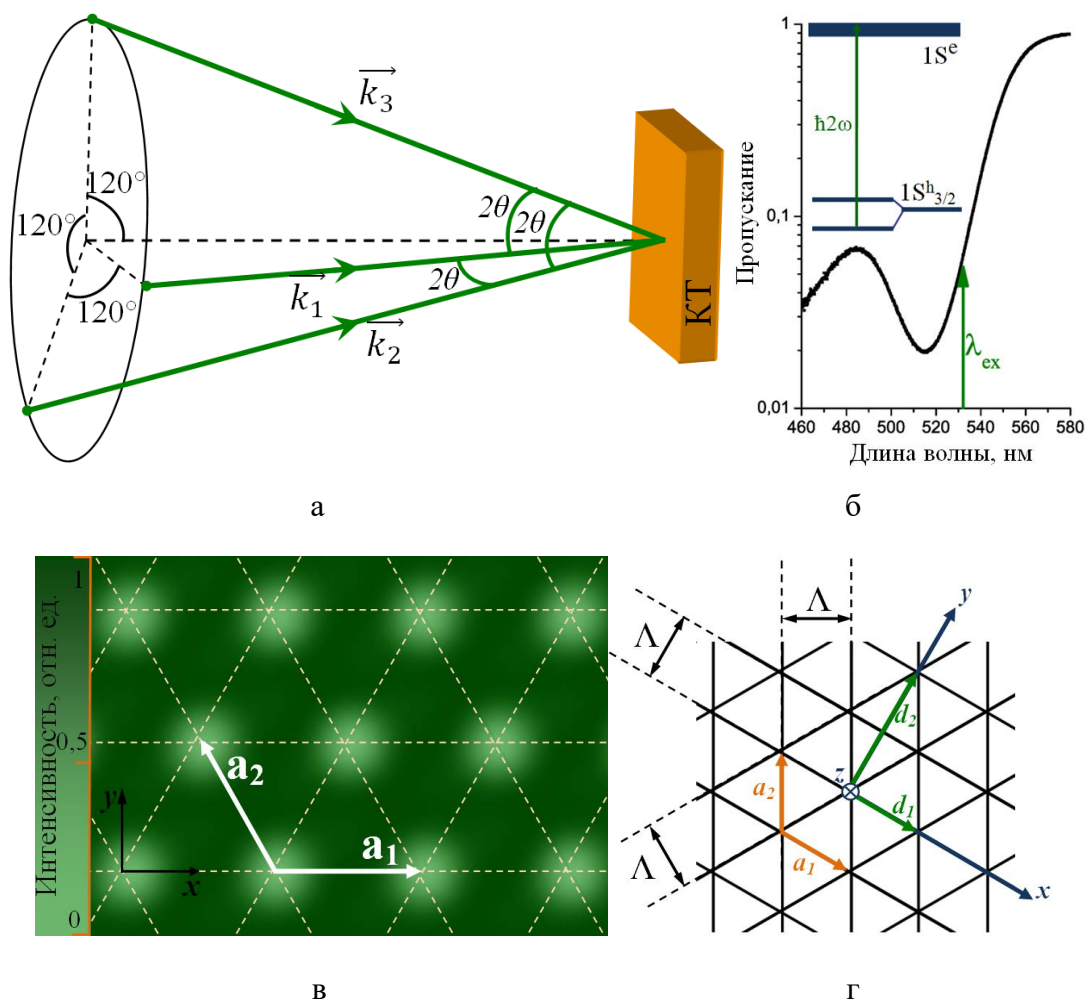


Рисунок 6.11 – а) схема распространения трёх лазерных лучей, симметрично ориентированных относительно высоты пирамиды, образованной волновыми векторами  $\mathbf{k}_1$ ,  $\mathbf{k}_2$  и  $\mathbf{k}_3$ ; б) спектр поглощения КТ CdSe/ZnS515; в) рассчитанное распределение интенсивности интерференционного поля трёх плоских волн [567]; г) схемы одномерных ДР и результирующей двумерной гексагональной ДР [15]

Решётки ориентированы относительно друг друга с поворотом на  $120^\circ$ . В результате при наложении всех трёх решёток формируется гексагональная двумерная ДР, а из выше представленной геометрии были рассчитаны периоды:

$$|a_1| = |a_2| = a = \frac{\lambda}{\sqrt{3}\sin\theta}, \quad (6.4)$$

где  $2\theta$  – углы между лазерными волновыми векторами  $\mathbf{k}_1$ ,  $\mathbf{k}_2$  и  $\mathbf{k}_3$  (Рисунок 6.11а),  $\lambda$  – длина волны излучения второй гармоники лазера. Периодам гексагональной ДР  $a_1$  и  $a_2$  ставятся в соответствие эффективные периоды ортогональной ДР –  $d_1$  и  $d_2$ , величины которых определяются взаимной ориентацией одномерных ДР (Рисунок 6.11г). В исследуемой геометрии  $d_1$  и  $d_2$  определяются из следующих соотношений:

$$d_1 = a = \frac{\lambda}{\sqrt{3}\sin\theta} \quad (6.5)$$

$$d_2 = 2a \cdot \cos 30^\circ = 2\Lambda = \frac{\lambda}{\sin\theta} \quad (6.6)$$

Как и в случае наведённой одномерной ДР, установить сформирована ли нестационарная двумерная ДР возможно либо посредством дифракции пробной волны на образовавшейся структуре, либо посредством самодифракции волн, создающих ДР.

### *6.2.2 Самодифракция на двумерном динамическом фотонном кристалле, сформированном в коллоидном растворе квантовых точек CdSe/ZnS*

Особенности взаимодействия трёх лазерных лучей в нелинейно-оптической среде в случае однофотонного резонансного возбуждения основного экситонного перехода в КТ CdSe/ZnS515 (коллоидный раствор) изучались с помощью вышеописанной экспериментальной установки (Рисунок 6.10). Изображение лазерных лучей, полученное на полупрозрачном экране после взаимодействия с раствором КТ было зафиксировано фотокамерой. Взаимодействие трёх лазерных лучей в растворе КТ привело к образованию 21 нового луча [597] (Рисунок 6.12). За формирование новых лучей ответственно явление самодифракции на двумерном ДФК при образовании периодической модуляции диэлектрической проницаемости раствора КТ в области пересечения трёх лучей (Рисунок 6.11в). В случае резонансного однофотонного возбуждения основного экситонного перехода в коллоидных КТ CdSe/ZnS515 импульсами второй гармоники образование двумерного периодического изменения поглощения объяснено сосуществующими и конкурирующими эффектами заполнения состояний и штарковским длинноволновым сдвигом энергии экситонного поглощения [12, 561, 562] (рассмотрено в Главе 2 и 5).

Кроме этого, нелинейное изменение поглощения сопровождается нелинейной модуляцией показателя преломления особенно в полосе поглощения разрешённого перехода [10]. Небольшая отстройка длины волны возбуждающего излучения второй гармоники лазера от резонанса в исследуемых коллоидных КТ (Рисунок 6.11б) способна приводить к формированию динамической двумерной фазовой ДР. Рассчитанное наведённое изменение показателя преломления в максимумах интерференционного поля может достигать величин  $\Delta n \cong 10^{-3}$ . Данной модуляции достаточно для формирования двумерной нестационарной фазовой ДР.

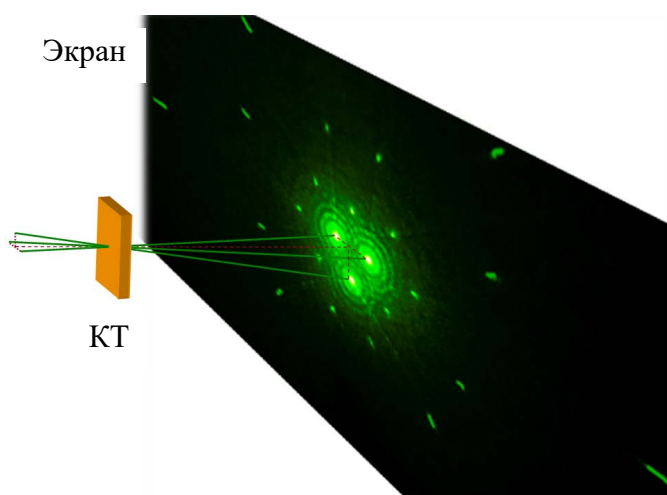


Рисунок 6.12 – схема возбуждения раствора КТ CdSe/ZnS515 тремя взаимодействующими лазерными лучами и изображение дифракционной картины [567]

Изображения трёх прошедших лучей, совпадающих с направлением падающих лучей, характеризуются дифракционными кольцами. Как и в Разделе 5.1, поперечное распределение интенсивности лучей обосновано самодифракцией на круглой диафрагме при образовании наведённого канала прозрачности ввиду эффекта насыщения поглощения и эффектом Штарка.

Для измерения углов распространения лучей, образованных в результате самодифракции был использован метод Лауэ дифракции рентгеновских лучей на двумерном кристалле:

$$c_1(\cos\alpha - \cos\alpha_0) = m_1\lambda, \quad (6.7)$$

$$c_2(\cos\beta - \cos\beta_0) = m_2\lambda, \quad (6.8)$$

$$\cos^2\alpha + \cos^2\beta + \cos^2\gamma = 1, \quad (6.9)$$

где  $\alpha_0$ ,  $\beta_0$ ,  $\gamma_0$  – углы входного луча, образующиеся с осями  $X, Y, Z$ ;  $\alpha, \beta, \gamma$  – углы самодифрагированного луча,  $c_1, c_2$  – периоды прямоугольного двумерного кристалла,  $m_1, m_2$  – целые числа.

Углы распространения самодифрагированных лучей при самодифракции на двумерной гексагональной ДР (Рисунок 6.11в) необходимо определять независимо для каждого из трёх создающих её лучей. Первоначально для расчёта был выбран один из лазерных лучей  $\mathbf{k}_1$  (Рисунок 6.13а). Для удобства определения углов было выбрано направление координатной оси  $Z$  параллельно высоте треугольной пирамиды, которую формировали три волновых вектора  $\mathbf{k}_1$ ,  $\mathbf{k}_2$  и  $\mathbf{k}_3$ , а одна из осей, ориентированная в параллельной двумерной решётке



плоскости, составила угол  $90^\circ$  с вектором  $\mathbf{k}_1$ . Вектор  $\mathbf{k}_1$  ориентирован в плоскости  $Oxz$  перпендикулярно  $Oy$  –  $\mathbf{k}_1 \perp Oy$  (Рисунок 6.13б). Таким образом,  $\beta_0 = \frac{\pi}{2}$ ,  $\alpha_0 = \gamma_0 + \frac{\pi}{2}$ .

Из геометрии было определено соотношение для нахождения угла  $\gamma_0$  через угол  $\theta$ :

$$\sin\gamma_0 = -\cos\alpha_0 = \frac{2\sqrt{3}}{3}\sin\theta, \quad (6.10)$$

Оси  $X$ ,  $Y$  и  $Z$  при данном выборе их ориентаций будут ориентированы относительно периодов двумерной гексагональной нестационарной ДР, согласно схеме Рисунка 6.11г, где периоды, обозначенные как  $d_1$  и  $d_2$ , соответствуют периодам  $c_1$  и  $c_2$  в формулах (6.7) и (6.8). Подставляя (6.5), (6.6) и (6.10) в формулы (6.7) и (6.8) и учитывая  $\beta_0 = \frac{\pi}{2}$ , получим:

$$\cos\alpha = \left(\sqrt{3}m_1 - \frac{2\sqrt{3}}{3}\right)\sin\theta, \quad (6.11)$$

$$\cos\beta = m_2\sin\theta, \quad (6.12)$$

$$\sin\gamma = \sqrt{\cos^2\alpha + \cos^2\beta}, \quad (6.13)$$

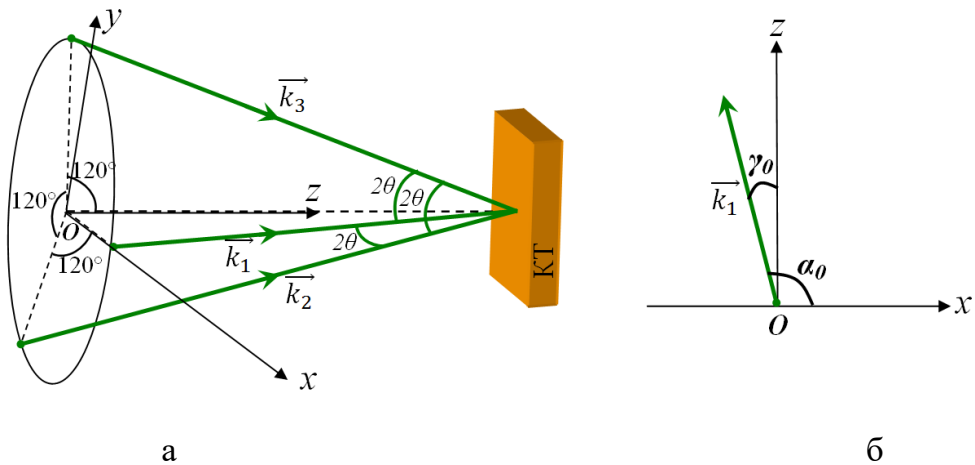


Рисунок 6.13 – а) схема распространения трёх лазерных лучей в трёхмерном пространстве; б) ориентация вектора  $\mathbf{k}_1 \perp Oy$  в плоскости  $Oxz$

По формулам (6.11) – (6.13) были рассчитаны углы самодифрагированных лучей  $\gamma$  для  $\theta = 10^\circ$  (Таблица 6.1). Каждый дифракционный максимум определяется парой индексов  $(m_1; m_2)$ , которые соответствуют порядку самодифракции, относительно координатных осей  $X$  и  $Y$  [597]. В таблице присутствуют пустые клетки. Значения углов для красных клеток Таблицы 6.1 не определены ввиду невозможности выполнения условия (6.9) для рассчитанных по формулам (6.11) и (6.12) углов  $\alpha$  и  $\beta$  ( $\sin\gamma > 1$ ). Значения углов в жёлтых клетках Таблица 6.1 не заполнены. Формирование лучей, соответствующих данным значениям  $(m_1; m_2)$ , не

реализуется ввиду распространения световых волн от соседних узлов нестационарной двумерной гексагональной ДР в противофазе. Математическое объяснение данного факта в кинематической теории рассеяния электронов на двумерном кристалле описывается структурным фактором решётки [609]. Амплитуда рассеяния от каждой ячейки двумерного кристалла рассчитывается как сумма по каждому атому ячейки:

$$A(\theta) = (\exp\{2\pi ikr\}/r) \cdot F_{m_1 m_2}(\theta), \quad (6.14)$$

$$F_{m_1 m_2}(\theta) = \sum_i f_i \exp [2\pi i(m_1 x_i + m_2 y_i)], \quad (6.15)$$

где  $F_{m_1 m_2}(\theta)$  - структурный фактор ячейки,  $f_i$  – амплитуда рассеяния от  $i$ -ого атома ячейки. Дифракционные максимумы  $(m_1; m_2)$  не формируются при равном нулю структурном факторе. Так, для сформированной гексагональной нестационарной двумерной ДР  $F=0$  при нечетных значениях  $(m_1 + m_2)$ .

По измеренным дифракционным картинам были рассчитаны величины углов распространения самодифрагированных лазерных лучей, для чего были использованы следующие соотношения:

$$\alpha = \arcsin \sqrt{\frac{L^2 + b^2}{L^2 + a^2 + b^2}}, \quad (6.16)$$

$$\beta = \arcsin \sqrt{\frac{L^2 + a^2}{L^2 + a^2 + b^2}}, \quad (6.17)$$

$$\gamma = \arctg\left(\frac{\sqrt{a^2 + b^2}}{L}\right), \quad (6.18)$$

где  $L$  (мм) – расстояние от экрана до кюветы,  $a$  (мм) и  $b$  (мм) – координаты дифракционных максимумов на экране по осям  $X$  и  $Y$ , соответственно. Экспериментально измеренные величины углов  $\alpha, \beta$  и  $\gamma$  соответствуют рассчитанным по формулам (6.11) – (6.13) значениям. На Рисунке 6.14 представлена дифракционная картина с обозначением порядков самодифракции лазерного луча с волновым вектором  $\mathbf{k}_1$ .

В направлениях, определяемых равным 0 структурным фактором, дифракционных порядков не выявлено – световые волны, распространяются от соседних узлов двумерного ДФК и приходят в противофазе. Данная особенность дополнительно свидетельствует о формировании именно гексагональной двумерной ДР. Звезды на Рисунке 6.14 относятся к дифракционным максимумам, которые не были обнаружены при проведении эксперимента (вероятно, из-за недостаточных размеров экрана), но возможных согласно расчётам по формулам (6.11) – (6.13).

Таблица 6.1 – углы ( $\gamma$ ) распространения самодифрагированных на наведённой двумерном ДФК лучей порядков  $(m_1; m_2)$  для  $\theta = 10^\circ$  [597]

$m_2 \backslash m_1$	-2	-1	0	1	2	3
-5				61		
-4			46,3		53,3	
-3		46,3		32		61
-2	61		23,6		32	
-1		32		11,6		46,3
0	53,3		11,6		23,6	
1		32		11,6		46,3
2	61		23,6		32	
3		46,3		32		61
4			46,3		53,3	
5				61		

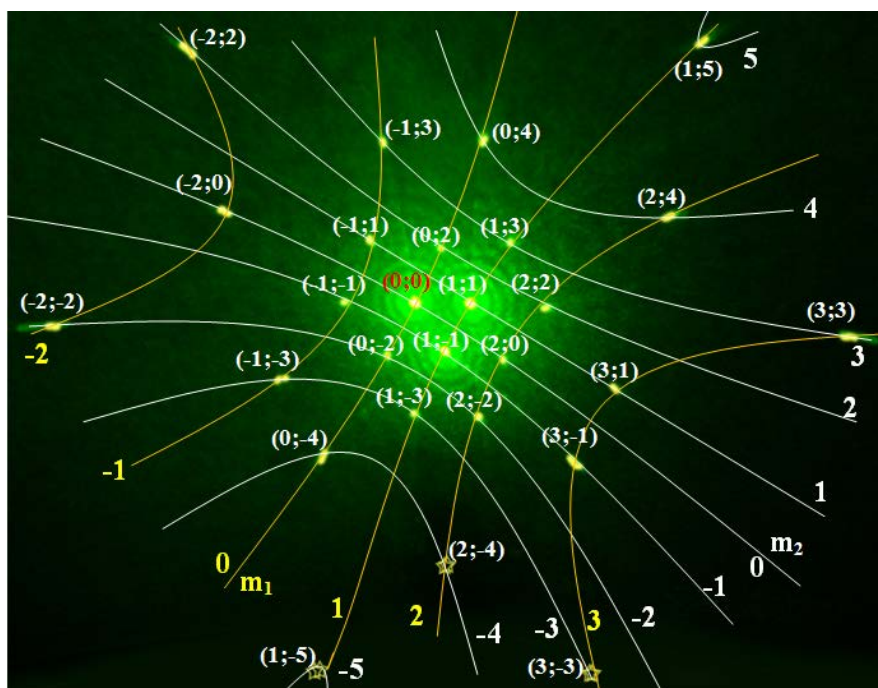


Рисунок 6.14 – дифракционная картина на двумерном ДФК, сформированном при взаимодействии трёх лучей лазера; дифракционные максимумы для порядков  $(m_1; m_2)$  обозначены для волны  $k_1$  [597]

Лазерные лучи, формирующие динамическую ДР, симметрично ориентированы относительно поворота вокруг оси  $Z$  на  $120^\circ$ . Образованная дифракционная картина симметрична относительно поворота на  $120^\circ$  вокруг точки пересечения оси  $Z$  с экраном. Для определения направления распространения самодифрагированных импульсов падающей

волны  $k_2$  ( $k_3$ ) достаточно было повторить такие же вычисления, как и для луча  $k_1$ , повернув оси  $X$  и  $Y$  на  $-120^\circ$  ( $+120^\circ$ ) относительно оси  $Z$ .

Измеренные дифракционные картины для волн  $k_2$  и  $k_3$  с обозначением ряда центральных дифракционных максимумов, представлены на Рисунке 6.15а,б. Дифракционные максимумы, рассчитанные для волн  $k_2$  и  $k_3$ , повторяют дифракционные максимумы волны  $k_1$ , но с другими значениями ( $m_1; m_2$ ). Наибольший вклад в интенсивность каждого из дифракционных максимумов вносит луч с наименьшим значением ( $|m_1| + |m_2|$ ). Так, например, интенсивность дифракционных максимумов, соответствующих направлению распространения входящих лучей, состоит из трёх слагаемых с наибольшим вкладом самодифрагированного луча, сохраняющего направление распространения одного из падающих лучей (0; 0). При этом, дополнительный вклад в интенсивность данного максимума вносят самодифрагированные лучи с порядками (1; 1) и (1; -1) от двух других входных лучей.

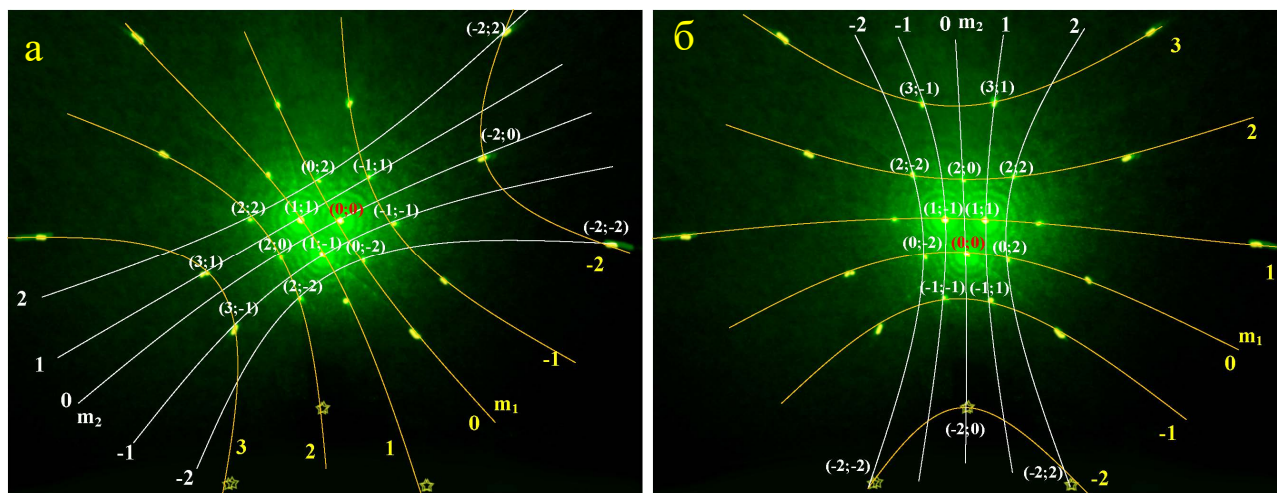


Рисунок 6.15 – дифракционная картина, сформированная в результате самодифракции трёх лучей лазера на наведённом ими двумерном ДФК; дифракционные максимумы ( $m_1; m_2$ ) обозначены для лучей с волновым вектором  $k_2$  (а) и  $k_3$  (б) [597]

### 6.3 Динамический трёхмерный фотонный кристалл в растворе коллоидных квантовых точек: формирование, анализ структуры и переключение размерности

Предложен и реализован метод создания трёхмерных (3D) ДФК с управляемой симметрией решётки путём интерференции четырёх некопланарных лазерных лучей в нелинейно-оптической среде (раствор КТ CdSe/ZnS). Трёхмерный ДФК создавался за счёт периодического изменения преломления и поглощения резонансно возбуждённых экситонов в коллоидном растворе КТ [610, 611]. Формирование ДФК было подтверждено самодифракцией лазерных лучей на созданной ими динамической структуре. Переключение размерности ФК на двумерную (2D) и одномерную (1D) производилась путём уменьшения числа интерферирующих лучей до трёх и двух, а также изменением поляризации взаимодействующих лучей. Подробно рассмотрены физические процессы, ответственные за обнаруженные эффекты самодействия, возникающие в растворах КТ CdSe/ZnS.

В данной работе впервые реализована методика формирования перестраиваемого трёхмерного ДФК. Создана динамическая фотонная полупроводниковая структура с высоким нелинейным изменением диэлектрической проницаемости и исследованы процессы самодифракции четырёх некопланарных лазерных лучей на ДФК. Следует отметить, что, несмотря на значительное количество опубликованных результатов [284, 294-298], посвящённых созданию ФК и управлению распространения света с использованием свойств ФК, предложенный метод позволяет формировать ДФК с перестраиваемыми параметрами в нелинейной среде.

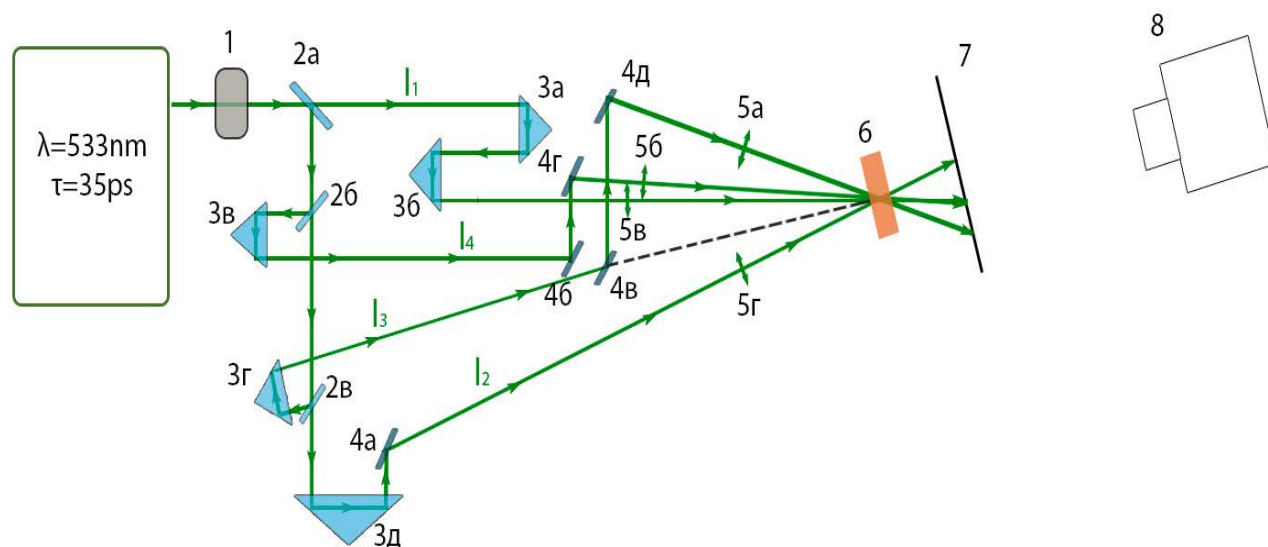
#### 6.3.1 Схема экспериментальной установки формирования динамического трёхмерного фотонного кристалла

Схема установки создания трёхмерного ДФК представлена на Рисунке 6.16 [611]. Пикосекундное излучение (цуг импульсов) на удвоенной частоте  $Nd^{3+}:YAG$ -лазера ( $\lambda = 532\text{нм}$ ) разделялось на четыре луча  $I_1, I_2, I_3$  и  $I_4$  интерференционными зеркалами ( $2a - R = 65\%$ ,  $2b - R = 21\%$ ,  $2в - R = 35\%$ ). Регулируемые по положению призмы (3 а, б, в, г, д) выполняли роль оптических задержек для выравнивания оптических путей каждого из четырёх лучей, таким образом, чтобы 35-ти пикосекундные импульсы совмещались во времени с точностью до 3 пс. Лучи  $I_1$  и  $I_2$  распространялись в параллельной оптическому столу плоскости, а лучи  $I_3$  и  $I_4$  выводились из данной плоскости интерференционными зеркалами (4б, в, г, д –  $R = 99,9\%$ ) и достигали образца в перпендикулярной оптическому

столу плоскости. Таким образом, было создано четыре некопланарных когерентных лазерных луча.

Для повышения интенсивности излучения каждый из четырёх лучей фокусировался собирающими линзами: 5а –  $F = 80$  мм, 5б –  $F = 190$  мм, и 5в,г –  $F = 160$  мм. Экспериментальная схема была настроена так, чтобы лучи, достигая образца (6), имели равную интенсивность.

Нейтральные светофильтры (1) использовались для изменения энергии лазерных лучей, пересекающихся в коллоидном растворе КТ CdSe/ZnS515 (6) и формирующих ДФК. Интенсивность каждого падающего луча составляла около  $60$  МВт/см<sup>2</sup>. Таким образом, интенсивности в максимумах интерференции четырёх лазерных лучей в случае формирования трёхмерного ДФК составляли приблизительно  $1$  ГВт/см<sup>2</sup>. Полупрозрачный экран (7) устанавливался перпендикулярно лучу  $I_4$ , который являлся высотой пирамиды, образованной лучами  $I_1$ ,  $I_2$  и  $I_3$ . Изображения на экране прошедших лучей  $I_1$ ,  $I_2$ ,  $I_3$  и  $I_4$  и лучей, образованных в результате самодифракции, снимались фотоаппаратом Nikon D70 (9).



1 – набор нейтральных светофильтров; 2 – диэлектрические зеркала (а –  $R=65\%$ , б –  $R=21\%$ , в –  $R=35\%$ ); 3 – прямоугольные призмы; 4 – интерференционные зеркала (а, б, в, г, д  $R_{532}=99,9\%$ ); 5 – собирающие линзы (а –  $f = 80$  мм; б –  $f = 190$  мм; в, г –  $f = 160$  мм); 6 – кювета с коллоидным раствором КТ CdSe/ZnS515; 8 – экран; 9 – фотокамера Nikon D70

Рисунок 6.16 – схема экспериментальной установки для формирования в растворе КТ CdSe/ZnS трёхмерного ДФК и изучения самодифракции на нём [611]

### 6.3.2 Самодифракция на трёхмерном динамическом фотонном кристалле в коллоидных квантовых точках CdSe/ZnS

Для реализации резонансного однофотонного возбуждения основного электронно-дырочного перехода  $1S_{h3/2} - 1S_e$  второй гармоникой  $Nd^{3+}:YAG$ -лазера ( $\lambda = 532$  нм) был использован раствор КТ CdSe/ZnS515 в гексане. Радиус КТ CdSe/ZnS составлял около 2,4 нм (дисперсия размера составляла около 15%). Концентрация сферических КТ составляла около  $10^{17}$  см $^{-3}$ , а коэффициент линейного поглощения коллоидного раствора – 35 см $^{-1}$ . Спектры поглощения и ФЛ коллоидного раствора КТ представлены на Рисунке 6.17 сплошными чёрными и пунктирными зелёными линиями, соответственно.

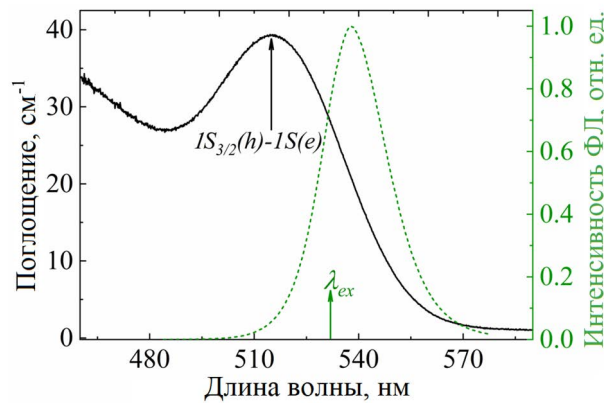


Рисунок 6.17 – спектр поглощения (чёрная сплошная линия) и ФЛ (зелёная пунктирная линия) коллоидного раствора КТ CdSe/ZnS515 (основной разрешённый переход КТ CdSe/ZnS обозначен чёрной стрелкой, длина волны возбуждения обозначена зелёной стрелкой) [566]

Схема возбуждения раствора КТ CdSe/ZnS четырьмя некопланарными лучами приведена на Рисунке 6.18а. 35-пикосекундные лазерные импульсы были разделены на четыре луча с волновыми векторами  $k_1, k_2, k_3$  и  $k_4$  с одинаковой интенсивностью. Распределение интенсивности интерференционного поля четырёх пересекающихся плоских волн  $[E_{0i} = E_i \cos(\frac{2\pi c}{\lambda}t - k_i r + \varphi_{0i})]$  с одинаковой длиной волны  $\lambda$  задается следующим выражением:

$$I = \sum_i E_{0i}^2 + \sum_{j < i} 2E_{0i}E_{0j} \cos\vartheta_{ij} \cos[(k_j - k_i)r + \varphi_{0j} - \varphi_{0i}], \quad (6.19)$$

где  $i, j=1-4$ ;  $E_{0i,j}$  - амплитуды  $i, j$ -ой плоских волн,  $k_{i,j}$  – соответствующие волновые векторы и  $\varphi_{0i,j}$  – начальные фазы, и  $\vartheta_{ij}$  – угол между направлением поляризации  $i$ -ой и  $j$ -ой волн. Линейная поляризация каждого луча была одинаковой, определяемая геометрией эксперимента,  $\vartheta_{ij} = 0$  и  $\varphi_{0j} - \varphi_{0i} = 0$ .

Рассчитанное распределение интенсивности электромагнитного поля при взаимодействии четырёх лазерных лучей ( $E_1 = E_2 = E_3 = E_4$ ) характеризуется трёхмерной периодичностью моноклинной решётки Браве (Рисунок 6.18б) с основными векторами:  $a_1=9.98\lambda$ ,  $a_2=5.76\lambda$ ,  $a_3=49.2\lambda$ . Интенсивность каждой падающей волны составляла около 60 МВт/см<sup>2</sup>. Таким образом, интенсивности в максимумах интерференции четырех лазерных лучей в случае формирования трёхмерного ДФК составляли приблизительно 1 ГВт/см<sup>2</sup>.

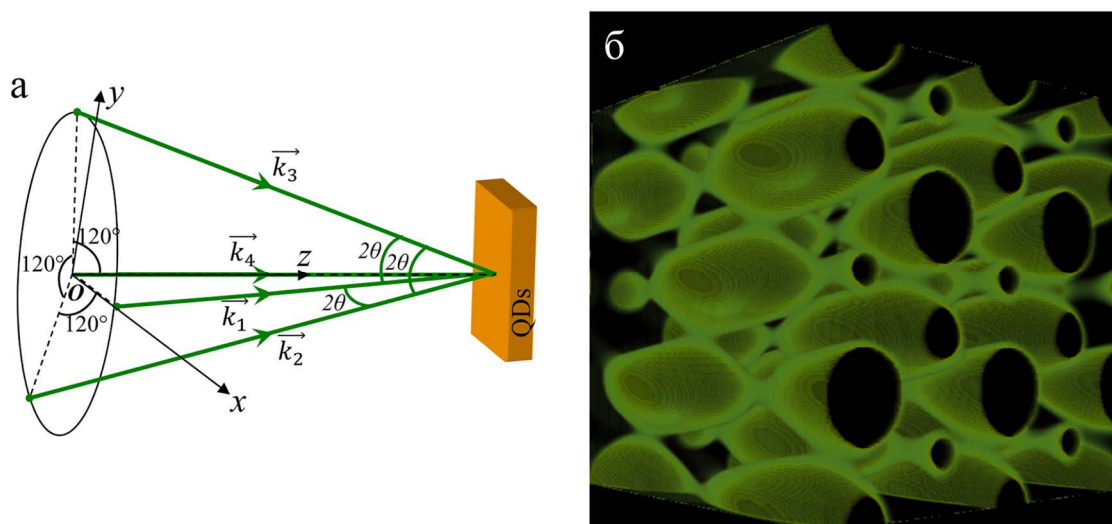


Рисунок 6.18 – а) схема взаимодействия четырёх лазерных лучей в растворе КТ CdSe/ZnS (толщина кюветы 1 мм); б) рассчитанное распределение интенсивности электромагнитного поля для четырёх взаимодействующих плоских волн (представлено нескольких периодов, общий объём ДФК, образованный интерферирующими лучами, составлял около  $100*100*500$  мкм, количество периодов в трёх измерениях составляет около  $20*30*20$ ) [610]

Четыре пересекающихся лазерных луча в резонансно поглощающей нелинейной среде образуют трёхмерный ДФК за счёт модуляции в трёх направлениях показателей поглощения и преломления раствора КТ. При резонансном однофотонном возбуждении основного экситонного перехода в коллоидном растворе КТ периодическое изменение поглощения объясняется эффектом заполнения экситонных состояний и штарковским сдвигом [430, 559, 568, 597, 605]. Нелинейное изменение поглощения сопровождается нелинейной модуляцией показателя преломления. Небольшой красный сдвиг длины волны возбуждения от резонанса может приводить к сильной модуляции преломления в области аномальной дисперсии, зависящей от интенсивности возбуждающего излучения. Модуляция показателя преломления составляла около  $\Delta n \equiv \frac{12\pi^2 \chi^{(3)}}{cn_0^2} I_0 \cong 10^{-3}$ , определяемая интенсивностью в максимумах интерференционного поля и нелинейной восприимчивостью образца  $\chi_{eff}^{(3)} \cong 7 \cdot$



$10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ erg}^{-1}$ . Индуцированного изменения показателя преломления достаточно, чтобы получить самодифракцию, однако для формирования полной фотонной запрещённой зоны необходимо создать большой объёмДФК.

Экспериментально измеренная дифракционная картина, сформированная при самодифракции четырёх лазерных лучей наДФК, содержит 33 порядка дифракции (Рисунок 6.19а). Расчёт углов всех дифракционных порядков проводился по методу рентгеновской дифракции Лауэ (Рисунок 6.19б):

$$a_1(\cos\alpha - \cos\alpha_0) = m_1\lambda, \quad (6.20)$$

$$a_2(\cos\beta - \cos\beta_0) = m_2\lambda, \quad (6.21)$$

$$a_3(\cos\gamma - \cos\gamma_0) = m_3\lambda, \quad (6.22)$$

$$\cos^2\alpha + \cos^2\beta + \cos^2\gamma = 1, \quad (6.23)$$

Результаты расчётов, выполненных с использованием Формул 6.20, 6.21 и 6.22 для луча с волновым вектором  $k_4$ , представлены на Рисунке 6.19б красными линиями (вертикальные гиперболы), зелёными линиями (горизонтальные гиперболы) и синими линиями (окружности), соответственно. Точное решение для системы уравнений (6.20-23), соответствующее пересечению гипербол и одной из окружностей, существует только для дифракционных направлений, совпадающих с падающими лучами. Экспериментально наблюдаемые (Рисунок 6.19а) и рассчитанные [612] (зелёные точки Рисунок 6.19б) самодифрагированные наДФК 33 луча объясняются плавным периодическим трёхмерным изменением нелинейной диэлектрической проницаемости, которое снимает строгие условия Лауэ и позволяет дифрагированным лучам распространяться с поправкой относительно рассчитанных направлений. Кроме того, существование дифракционных максимумов ограничено для направлений, в которых волны из соседних узлов наведённого трёхмерного ФК имеют противоположные фазы (чёрные точки на Рисунке 6.19б). Совпадение дифракционных максимумов, рассчитанных по методу Лауэ для динамической структуры, с измеренными на дифракционной картине, позволяет сделать вывод о том, что в коллоидном растворе КТ образовался трёхмерныйДФК.

Уменьшив число интерферирующих волн с четырёх до трёх или двух было осуществлено переключение на режим двумерного [597] и одномерного [559, 605] ФК, соответственно. Интенсивности в максимумах интерференции трёх лазерных лучей в случае формирования двумерного ФК составляли приблизительно  $0,5 \text{ ГВт/см}^2$  и  $0,25 \text{ ГВт/см}^2$  для одномерного ФК. Были измерены особенности самодифракции для трёх взаимодействующих лучей с волновыми векторами  $k_1, k_2, k_3$  (Рисунок 6.19в),  $k_2, k_3, k_4$  (Рисунок 6.19г) и двух

взаимодействующих лучей с волновыми векторами  $k_1$ ,  $k_2$  (Рисунок 6.19д). В предыдущих разделах были подробно проанализированы особенности нелинейно-оптических свойств одномерного и двумерного ДФК, образованных при интерференции двух и трёх некопланарных лазерных лучей.

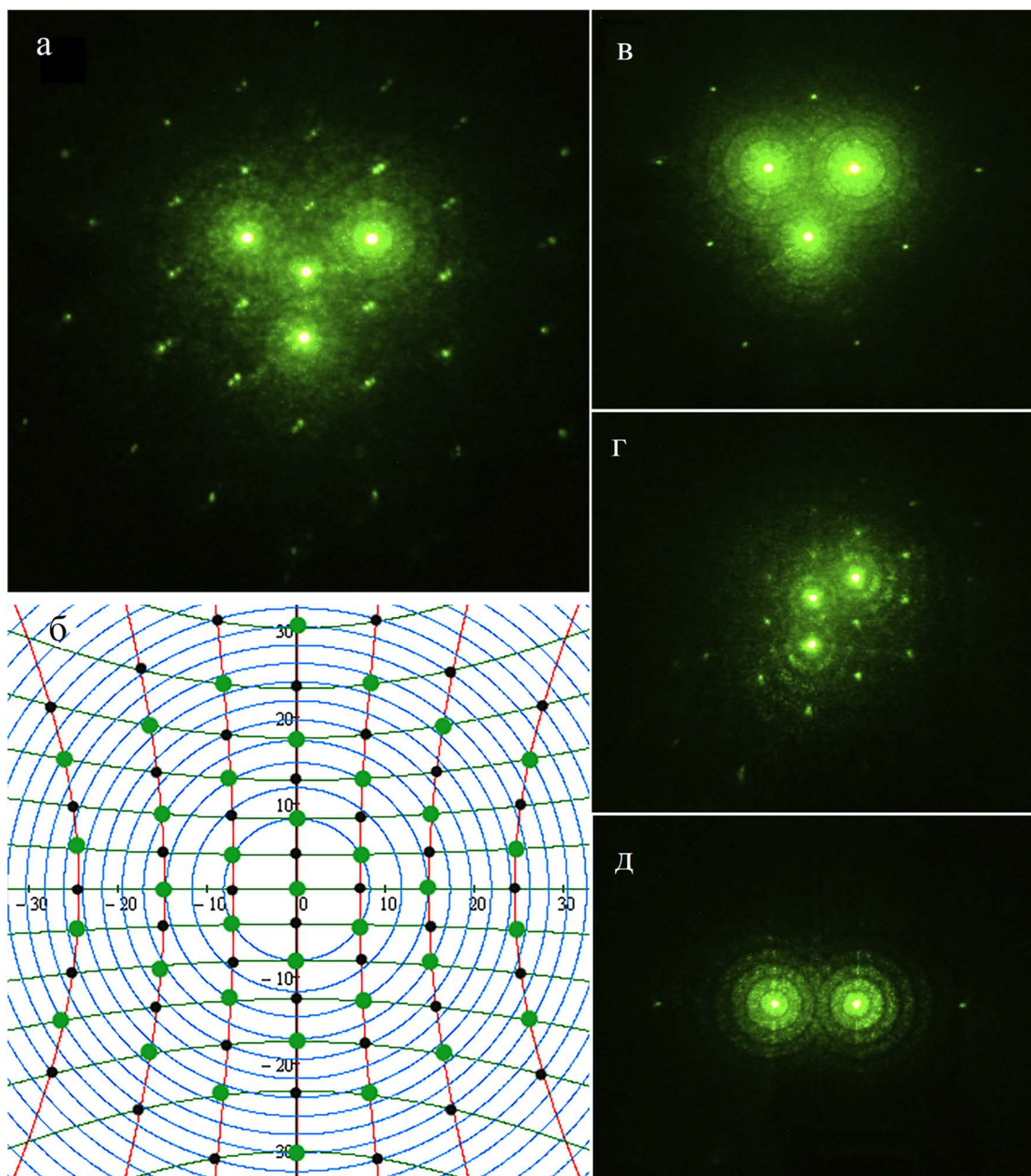


Рисунок 6.19 – а) экспериментально измеренная картина самодифракции на трёхмерном ДФК, индуцированном интерференцией четырёх волн; б) рассчитанная картина самодифракции [612]; в), г) экспериментально измеренная картина самодифракции на двумерном ДФК, индуцированном интерференцией волн  $k_1$ ,  $k_2$  и  $k_3$ , а  $k_2$ ,  $k_3$  и  $k_4$ ; д) экспериментально измеренная картина самодифракции на ДФК, индуцированном интерференцией волн  $k_1$ ,  $k_2$  [610]

Динамический характер создаваемых ФК в случае резонансно поглощающего коллоидного раствора КТ определяется временем жизни возбуждённых экситонов. Кинетика релаксации возбуждённых экситонов методом накачки и зондирования одномерной ДР была измерена в Разделе 5.5, и характеризуется двухэкспоненциальной зависимостью с быстрой составляющей  $\tau_1=0,16\pm 0,06$  нс и медленной  $\tau_2=2\pm 0,5$  нс. Быстрая составляющая  $\tau_1$  объясняется процессами Оже-рекомбинации [613, 614], медленная составляющая  $\tau_2$  характерна для процессов излучательной рекомбинации в КТ CdSe [39, 589].

Кроме того, была продемонстрирована возможность динамического переключения размерности фотонных кристаллов и, следовательно, настройки его оптических свойств без изменения геометрии оптической системы экспериментальной установки. Это возможно осуществить, изменяя только поляризацию интерферирующих лучей [610, 615]. Двумерная структура, образованная тремя лучами (Рисунок 6.20а), может быть переключена на одномерную структуру (Рисунок 6.20b) путём поворота поляризации одного из лучей на угол  $80^\circ$  относительно двух других. Аналогично, трёхмерная структура, образованная четырьмя пучками (Рисунок 6.20c), преобразуется в двумерную (Рисунок 6.20d) при повороте поляризации пучка  $k_4$  на угол, близкий к  $90^\circ$  относительно трёх других.

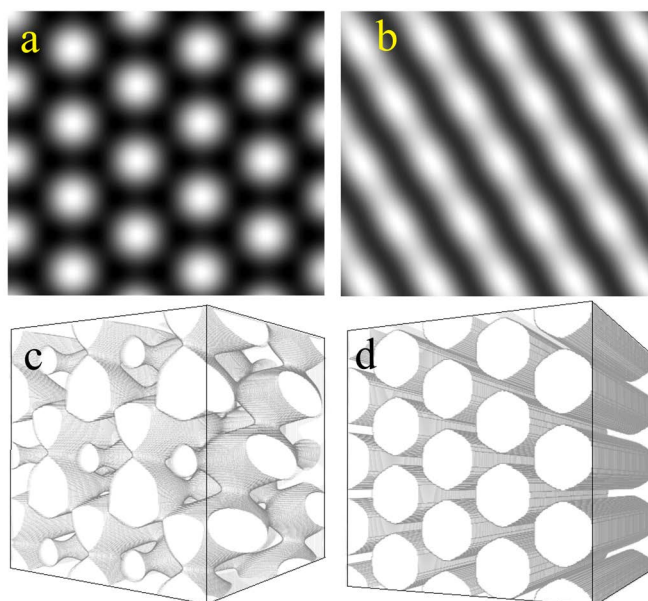


Рисунок 6.20 – а) распределение интенсивности при интерференции трёх лучей с одинаковой поляризацией; б) распределение интенсивности при интерференции трёх лучей с поляризацией одного из лучей, повернутой на  $80^\circ$ ; в) распределение интенсивности при интерференции четырёх лучей с одинаковой поляризацией; г) распределение интенсивности при интерференцией четырёх лучей с поляризацией одного из лучей, повернутой на  $90^\circ$  [610]

## Основные результаты Главы 6

Установлены свойства новых нелинейных сред – ДФК, наведённых в коллоидных растворах КТ при резонансном однофотонном возбуждении основного экситонного перехода. Изучены особенности распространения ультракоротких импульсов лазера в ДФК, наведённых в коллоидном растворе КТ. Выявлена возможность использования ФК с перестраиваемыми стоп-зонами в качестве динамических узкополосных динамических интерференционных зеркал или фильтров.

Обнаружено одновременное существование двух процессов самовоздействия – самодифракция на наведённой диафрагме и самодифракция на одномерном ДФК. Процесс самодифракции двух гауссовых лазерных лучей на ДФК, объяснён нелинейным изменением показателя преломления коллоидного раствора КТ CdSe/ZnS из-за отстройки частоты возбуждающего лазерного излучения от частоты основного экситонного перехода КТ. Формирование самодифрагированного излучения, распространяющегося вдоль образующих конусов, вершины которых расположены внутри сформированного фотонного кристалла, объяснено с применением теории дифракции Лауэ на цепочке атомов [597].

Предложен и реализован метод формирования двумерных перестраиваемых ДФК с помощью трёх взаимодействующих некопланарных лазерных лучей при резонансном возбуждении экситонов в коллоидном растворе в КТ CdSe/ZnS. Была создана микропериодическая динамическая полупроводниковая структура с сильным нелинейным изменением преломления и поглощения. Формирование ДФК подтверждалось выявленным процессом самодифракции лазерных лучей, направление которых подчиняется теории Лауэ.

В случае резонансного возбуждения экситонов в растворе КТ CdSe/ZnS четырьмя пересекающимися лазерными лучами с пикосекундной длительностью был сформирован трёхмерный ДФК и изучена самодифракция на нём. Изменяя количество взаимодействующих лазерных лучей, было осуществлено переключение размерности ДФК, при этом моделирование показало возможность переключения размерности ФК изменением поляризации взаимодействующих лучей.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлена модуляция экситонного поглощения с насыщением в коллоидных растворах КТ CdSe/ZnS и CdSe, определяемая процессом заполнения состояний, который сопровождается экситон-фононным взаимодействием, поглощением возбужденными носителями и низкочастотным штарковским сдвигом. Определено влияние экситон-фононного взаимодействия и штарковского сдвига на нелинейную модуляцию поглощения в случае возбуждения экситонного перехода  $1S_{h3/2} - 1S_e$  в пределах линии неоднородного уширения в зависимости от интенсивности возбуждающих наносекундных импульсов в диапазоне  $0,3 \div 10$  МВт/см<sup>2</sup> и смещения длины волны накачки от резонанса.

2. Обнаруженное уменьшение поглощения экситонных переходов, связанных с лёгкими, тяжёлыми и спин-орбитально отщеплёнными дырками, в коллоидных нанопластинках CdSe/CdS при увеличении интенсивности однофотонного стационарного и нестационарного возбуждения объяснено процессом заполнения фазового пространства экситонов, сопровождаемым экситон-фононным взаимодействием и обменом энергией между экситонами. Ограничение амплитуды модуляции поглощения объяснено экситон-экситонным взаимодействием, приводящим к ускоренной релаксации экситонов.

3. Выявленное нелинейное уменьшение поглощения экситонных переходов в нанопластинках CdSe зависит от материала оболочки (CdS, ZnS и CdS/ZnS), а также от концентрации нанопластинок в коллоидном растворе при однофотонном возбуждении экситонных переходов наносекундными импульсами с интенсивностью  $0,2 \div 8$  МВт/см<sup>2</sup>. Малая амплитуда увеличения пропускания раствора нанопластинок CdSe/ZnS по сравнению с CdSe/CdS и CdSe/CdS/ZnS обоснована образованием высокой плотности поверхностных ловушек, формирующихся из-за рассогласования периодов кристаллических решёток гетероструктуры. Впервые экспериментально удалось достичь перехода от режима ограничения поглощения к режиму оптического усиления в коллоидных растворах нанопластинок CdSe/CdS, изменяя концентрацию нанопластинок.

4. Установлено увеличение интенсивности насыщения и темпа роста примесной ФЛ в коллоидных растворах нанотетраподов CdSe с ростом количества легирующих атомов. При однофотонном возбуждении экситонов в нанотетраподах CdSe, легированных медью, интенсивность экситонной ФЛ (540-580нм) линейно зависит от мощности возбуждающих импульсов в диапазоне интенсивностей от  $0,1$  кВт/см<sup>2</sup> до  $11$  МВт/см<sup>2</sup>, при этом интенсивность медной ФЛ (630-930 нм) достигает насыщения при интенсивностях накачки

около  $0,1 \text{ МВт/см}^2$ , что объясняется эффектом заполнения долгоживущих медных состояний ( $\sim 1 \text{ мкс}$ ).

5. Уменьшение интенсивности примесной ФЛ и модуляции экситонного поглощения в высоколегированных медью нанотетраподах CdSe при достижении числа введённых атомов меди 1,5 в среднем на каждую ножку нанотетрапода, объяснено безызлучательной потерей энергии, связанной с концентрационным механизмом тушения ФЛ, захватом носителей на дефекты, образованные в процессе легирования, а также снижением пассивации нанотетраподов. Обнаруженное уменьшение поглощения экситонных переходов  $1P_{h3/2} - 1S_e$  и  $1S_{h1/2} - 1S_e$  объяснено заполнением электронного уровня  $1S_e$ , а также заполнением дырочных уровней  $1P_{h3/2}$  и  $1S_{h1/2}$  при поглощении возбуждёнными носителями или в результате Оже-рекомбинации. Выявленное наведённое поглощение перехода  $2S_{h3/2} - 1S_e$  может быть объяснено образованием индуцированного электрического поля, возникающего при заполнении дырками примесных уровней меди либо при разделении электронов и дырок в разных частях нанотетрапода.

6. Экспериментально обнаруженный зависящий от интенсивности накачки коротковолновый сдвиг линии ФЛ, связанной с непрямым оптическим переходом, в гетероструктурных нанотетраподах CdTe/CdSe, достигающий значений  $0,13 \text{ эВ}$  при стационарном возбуждении экситонов наносекундными импульсами с интенсивностью  $14 \text{ МВт/см}^2$  обоснован ростом радиуса экситонов в процессе заполнения экситонных состояний. Выявлено формирование в спектре ФЛ двух максимумов, соответствующих ФЛ обоих компонент гетероструктурных нанотетраподов CdTe/CdSe при интенсивностях возбуждения, превышающих интенсивность насыщения непрямого экситонного перехода (менее  $1 \text{ МВт/см}^2$ ).

7. Определено, что самодифракция пикосекундного лазерного излучения на нестационарной дифракционной решётке в растворах нанокристаллов сопровождается самодифракцией типа Френеля на наведённом канале прозрачности. Особенности процессов самовоздействия в растворах КТ определяются сосуществующими и конкурирующими эффектами Штарка и заполнения состояний. Формирование новых лучей объясняется как самодифракцией входных лучей на индуцированной одномерной дифракционной решётке, так и вырожденным четырёхволновым смещением в прямой и обратной геометрии. Образование канала прозрачности в растворе нанокристаллов приводит к дифракции типа Френеля на наведённой диафрагме, радиус которой определяется интенсивностью лазерного излучения.

8. Установлено влияние смещения суммарной энергии двух фотонов от резонансной энергии разрешённого оптического перехода на эффективность самодифракции на нестационарной дифракционной решётке в растворах КТ. Показатель степенной функции интенсивности самодифрагированных импульсов от интенсивности возбуждающих импульсов меняется в пределах значений от 1,7 до 5,7 и объясняется образованием помимо фазовой, так и наведённой амплитудной дифракционной решётки в результате процесса четырёхволнового взаимодействия. Величина кубической нелинейной восприимчивости  $\chi^{(3)}$  зависит от интенсивности возбуждения из-за штарковского сдвига спектра экситонного поглощения.

9. Предложен и реализован метод создания одномерных, двумерных и трёхмерных перестраиваемых ДФК с помощью двух, трёх и четырёх взаимодействующих некопланарных лазерных лучей, соответственно. Метод основан на формировании периодической модуляции показателя преломления и поглощения при возбуждении основного экситонного перехода  $1S_{h3/2} - 1S_e$  в коллоидном растворе КТ CdSe/ZnS пикосекундными лазерными импульсами. Направление распространения самодифрагированных на ДФК лучей, объясняется теорией Лауэ. Размерность ДФК может переключаться изменением количества, геометрии и поляризации взаимодействующих лазерных лучей. ДФК с перестраиваемыми стоп-зонами могут быть использованы в качестве динамических узкополосных интерференционных фильтров.

## Список сокращений

КТ – квантовая точка

ФЛ – фотолюминесценция

ВФ – волновая функция

ВФЛ – возбуждение фотолюминесценции

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

ДР – дифракционная решётка

ФК – фотонный кристалл

ВЧВВ – вырожденное четырёхволновое взаимодействие (смещение)

RDFWM – reflected degenerate four-wave mixing (вырожденное четырёхволновое смещение в геометрии на отражение)

FWHM – full width at a half maximum (ширина на полувысоте)

ДФК – динамический фотонный кристалл

ИК – инфракрасный

$Nd^{3+}:YAP$  ( $Nd^{3+}:YAlO_3$ ) – обозначение кристалла алюмината иттрия, легированного ионами неодима.

$Nd^{3+}:YAG$  ( $Nd^{3+}:Y_3Al_5O_{12}$ ) – обозначение кристалла алюмоиттриевого граната, легированного ионами неодима



## Список публикаций автора по теме диссертационной работы

### Публикации в российских журналах из перечня ВАК, индексируемых в Scopus и Web of Science

1. Днепровский В. С., Жуков Е. А., Козлова М. В., **Смирнов А. М.**, Вумаьер Т. Особенности нелинейного поглощения при резонансном одно-и двухфотонном возбуждении основного экситонного перехода в коллоидных квантовых точках CdSe/ZnS // Вестник Московского университета. Серия 3. Физика. Астрономия. – 2012. № 2. – С. 53-59. IF 0.536
2. Днепровский В. С., Козлова М. В., **Смирнов А. М.** Самодифракция ультракоротких импульсов лазера при резонансном возбуждении экситонов в коллоидном растворе квантовых точек CdSe/ZnS // Квантовая электроника. – 2013. – Т. 43, № 10. – С. 927-930. IF 1.194
3. Козлова М. В., **Смирнов А. М.**, Аль-Хужейри Р. М., Манцевич В. Н., Днепровский В. С. Неодимовый лазер с отрицательной обратной связью: подавление самосинхронизации, управление режимом синхронизации мод // Оптика и спектроскопия. – 2015. – Т. 119, № 2. – С. 323-328. <https://doi.org/10.7868/S0030403415070156>. IF 0.740.
4. **Smirnov A. M.**, Tikhonov I. V., Mantsevich V. N., Dneprovskii V. S. Two-dimensional dynamic photonic crystal creation by means of three non-coplanar laser beams interference in colloidal CdSe/ZnS quantum dots solution // Письма в ЖЭТФ. – 2015. – Т. 102, № 4. – С. 240-244. <https://doi.org/10.7868/S0370274X15160043>. IF 1.400.
5. **Смирнов А. М.**, Козлова М. В., Днепровский В. С. Двухфотонно возбужденная дифракционная решетка: самодифракция и нелинейно-оптические свойства коллоидных квантовых точек CdSe/ZnS // Оптика и спектроскопия. – 2016. – Т. 120, № 3. – С. 496-501. <https://doi.org/10.7868/S0030403416020239>. IF 0.740.
6. **Смирнов А. М.**, Голинская А. Д., Ежова К. В., Манцевич В. Н., Днепровский В. С. Самодифракция на сформированном в коллоидном растворе квантовых точек динамическом фотонном кристалле // Письма в ЖЭТФ. – 2016. – Т. 104, № 10. – С. 683-688. <https://doi.org/10.7868/S0370274X16220045>. IF 1.400.
7. **Смирнов А. М.**, Голинская А. Д., Ежова К. В., Козлова М. В., Манцевич В. Н., Днепровский В. С. Особенности нелинейного поглощения коллоидных растворов квантовых точек CdSe/ZnS при стационарном однофотонном возбуждении экситонов // ЖЭТФ. – 2017. – Т. 152, № 5. – С. 1046-1052. <https://doi.org/10.7868/S0044451017110190>. IF 1.111.
8. **Смирнов А. М.**, Голинская А. Д., Саиджонов Б. М., Васильев Р. Б., Манцевич В. Н., Днепровский В. С. Экситонное поглощение с участием фононов в коллоидных нанопластинах CdSe/CdS // Письма в ЖЭТФ. – 2019. – Т. 109, № 6. – С. 375-380. <https://doi.org/10.1134/S1063776117110127>. IF 1.400.
9. **Смирнов А. М.**, Голинская А. Д., Жаркова Е. В., Козлова М. В., Саиджонов Б. М., Васильев Р. Б., Днепровский В. С. Насыщение поглощения экситонов в нанопластинках CdSe/CdS при их нестационарном возбуждении // Письма в ЖЭТФ. – 2019. – Т. 109, № 7. – С. 466-472. <https://doi.org/10.1134/S0370274X19070063>. IF 1.400.

### Публикации в зарубежных журналах, индексируемых в Scopus и Web of Science

- A10. Dneprovskii V., Kozlova M., Wumaier T., Zhukov E., Dau S. H., **Smirnov A.** State-filling and self-action processes at resonant excitation of excitons in colloidal quantum dots // SPIE Proceedings. – 2011. – Т. 7993. – С. 477-484. <https://doi.org/10.1117/12.881197>.
- A11. Dneprovskii V., Kozlova M., **Smirnov A.**, Wumaier T. The features of nonlinear absorption of two-photon excited excitons in CdSe/ZnS quantum dots // Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures. – 2012. – Т. 44, № 9. – С. 1920-1923. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2012.05.028>. IF 3.369.

A12. Dneprovskii V. S., **Smirnov A. M.**, Kozlova M. V. Self-diffraction of laser beams in the case of resonant excitation of excitons in colloidal CdSe/ZnS quantum dots // SPIE Proceedings. – 2013. – T. 8772. – C. 877209. <https://doi.org/10.1117/12.2017347>.

A13. Dneprovskii V. S., Kanev A. R., Kozlova M. V., **Smirnov A. M.** Self-action effects in semiconductor quantum dots // SPIE Proceedings. – 2014. – T. 9136. – C. 91361Y. <https://doi.org/10.1117/12.2052459>.

A14. **Smirnov A. M.**, Kozlova M. V., Dneprovskii V. S. Degenerate four-wave mixing and two-photon induced gratings in colloidal quantum dots CdSe/ZnS // SPIE Proceedings. – 2015. – T. 9503. – C. 950304. <https://doi.org/10.1117/12.2178667>.

A15. Ezhova K., **Smirnov A.** Modeling of self-diffraction from the induced aperture in colloidal quantum dots // SPIE Proceedings. – 2015. – T. 9503. – C. 950315. <https://doi.org/10.1117/12.2178661>.

A16. **Smirnov A. M.**, Mantsevich V. N., Ezhova K. V., Tikhonov I. V., Dneprovskii V. S. Three-dimensional dynamic photonic crystal creation by four laser beams interference in colloidal quantum dots // SPIE Proceedings. – 2016. – T. 9894. – C. 98940O. <https://doi.org/10.1117/12.2227839>.

A17. **Smirnov A. M.**, Golinskaya A. G., Ezhova K. V., Kozlova M. V., Dneprovskii V. S. Optical systems modeling and experimental realization of pump and probe technique: investigation of nonlinear absorption in colloidal quantum dots // SPIE Proceedings. – 2016. – T. 9889. – C. 98890R. <https://doi.org/10.1117/12.2227855>.

A18. **Smirnov A. M.**, Golinskaya A. D., Ezhova K. V., Kozlova M. V., Stebakova J. V., Valchuk Y. V. Creation technique and nonlinear optics of dynamic one-dimensional photonic crystals in colloidal solution of quantum dots // SPIE Proceedings. – 2017. – T. 10228. – C. 102281C. <https://doi.org/10.1117/12.2265880>.

A19. Golinskaya A. D., Stebakova Y. V., Valchuk Y. V., **Smirnov A. M.**, Mantsevich V. N. Dynamic photonic crystals dimensionality tuning by laser beams polarization changing // SPIE Proceedings. – 2017. – T. 10228. – C. 1022812. <https://doi.org/10.1117/12.2264933>.

A20. **Smirnov A. M.**, Boriskin A. G., Dneprovskii V. S. Modeling of nondestructive method for doped semiconductor layer diagnostics and experimental realization in a colloidal quantum dots // SPIE Proceedings. – 2017. – T. 10330. – C. 103301M. <https://doi.org/10.1117/12.2270277>.

A21. **Smirnov A. M.**, Stebakova Y. V., Mantsevich V. N., Dneprovskii V. S. Dynamic photonic crystal creation by means of non-coplanar laser beams interference in colloidal CdSe/ZnS quantum dots solution // AIP Conference Proceedings. – 2017. – T. 1874, № 1. – C. 030024. <https://doi.org/10.1063/1.4998053>.

A22. **Smirnov A. M.**, Golinskaya A. D., Ezhova K. V., Dneprovskii V. S. Tyndall scattering in colloidal solution of quantum dots under the action of laser pulses // SPIE Proceedings. – 2018. – T. 10684. – C. 106841U. <https://doi.org/10.1117/12.2306729>.

A23. **Smirnov A. M.**, Valchuk Y. V., Kozlova M. V., Mantsevich V. N., Dneprovskii V. S. Nonlinear properties of CdSe/ZnS quantum dots colloidal solutions under one- and two-photon excitation by means of high-power ultrashort laser pulses // SPIE Proceedings. – 2018. – T. 10684. – C. 1068420. <https://doi.org/10.1117/12.2306989>.

A24. **Smirnov A. M.**, Golinskaya A. G., Kozlova M. V., Przhilyakovskii D. V., Saidjonov B. M., Vasiliev R. B., Dneprovskii V. S. Nonlinear effects in colloidal nanoplatelets with two-dimensional electronic structure // SPIE Proceedings. – 2018. – T. 10684. – C. 1068421. <https://doi.org/10.1117/12.2306999>.

A25. **Smirnov A. M.**, Golinskaya A. D., Przhilyakovskii D. V., Kozlova M. V., Saidzhonov B. M., Vasiliev R. B., Dneprovskii V. S. Resonant and Nonresonant Nonlinear Absorption in Colloidal Core/Shell Semiconductor Nanoplatelets // Semiconductors. – 2018. – T. 52, № 14. – C. 1798-1800. <https://doi.org/10.1134/S1063782618140300>. IF 0.660.

A26. **Smirnov A. M.**, Golinskaya A. D., Kotin P. A., Dorofeev S. G., Palyulin V. V., Mantsevich V. N., Dneprovskii V. S. Photoluminescence and nonlinear transmission of Cu-doped CdSe quantum dots // Journal of Luminescence. – 2019. – T. 213. – C. 29-35. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.05.001>. IF 4.171.

A27. **Smirnov A. M.**, Mantsevich V. N., Smirnov D. S., Golinskaya A. D., Kozlova M. V., Saidzhonov B. M., Dneprovskii V. S., Vasiliev R. B. Heavy-hole and light-hole excitons in nonlinear absorption spectra of colloidal nanoplatelets // *Solid State Communications*. – 2019. – T. 299. – C. 113651. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2019.113651>. IF 1.934.

A28. **Smirnov A. M.**, Golinskaya A. D., Zharkova E. V., Bubenov S. S., Dorofeev S. G., Dneprovskii V. S. Differential Absorption Features of CdSe QDs in the Case of Resonant and Nonresonant Excitons Excitation // *Semiconductors*. – 2019. – T. 53, № 16. – C. 2155-2157. <https://doi.org/10.1134/S1063782619120285>. IF 0.660.

A29. **Smirnov A. M.**, Golinskaya A. D., Kotin P. A., Dorofeev S. G., Zharkova E. V., Palyulin V. V., Mantsevich V. N., Dneprovskii V. S. Damping of Cu-Associated Photoluminescence and Formation of Induced Absorption in Heavily Cu-Doped CdSe Quantum Dots // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2019. – T. 123, № 45. – C. 27986-27992. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b09918>. IF 4.177.

A30. **Smirnov A. M.**, Ezhova K. V., Mantsevich V. N., Dneprovskii V. S. Dynamic photonic crystal in a colloidal quantum-dot solution: formation, structure analysis, and dimensionality switching // *Optics Letters*. – 2020. – T. 45, № 8. – C. 2415-2418. <https://doi.org/10.1364/OL.389127>. IF 3.560.

A31. Golinskaya A. D., **Smirnov A. M.**, Zharkova E. V., Kozlova M. V., Saidzhonov B. M., Vasiliev R. B., Dneprovskii V. S. Impact of shell material on the nonlinear properties of colloidal CdSe nanoplatelets // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2020. – T. 1482, № 1. – C. 012028. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1482/1/012028>

A32. Laktaev I. D., **Smirnov A. M.** Inertialess and resonance nonlinearity in colloidal CdSe/ZnS quantum dots in the case of two-photon excitation of excitons // *SPIE Proceedings*. – 2020. – T. 11358. – C. 1135825. <https://doi.org/10.1117/12.2565549>.

A33. **Smirnov A. M.**, Golinskaya A. D., Kozlova M. V., Zharkova E. V., Saidzhonov B. M., Vasiliev R. B., Dneprovskii V. S. Nonlinear Optical Response of the Colloidal CdSe Nanoplatelets under One-Photon Stationary Excitons Excitation // *Semiconductors*. – 2020. – T. 54, № 14. – C. 1907-1910. <https://doi.org/10.1134/S1063782620140304>. IF 0.660.

A34. **Smirnov A. M.**, Golinskaya A. D., Saidzhonov B. M., Vasiliev R. B., Mantsevich V. N., Dneprovskii V. S. Exciton-exciton interaction and cascade relaxation of excitons in colloidal CdSe nanoplatelets // *Journal of Luminescence*. – 2021. – T. 229. – C. 117682. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117682>. IF 4.171.

A35. Smirnov A. M., Golinskaya A. D., Kozlova M. V., Saidzhonov B. M., Vasiliev R. V., Mantsevich V. N., Dneprovskii V. S. Peculiarities of exciton interaction and relaxation in colloidal CdSe/CdS nanoplatelets // *SPIE Proceedings*. – 2021. – T. 11770. – C. 1177010. <https://doi.org/10.1117/12.2589305>.

A36. Golinskaya A. D., **Smirnov A. M.**, Kozlova M. V., Zharkova E. V., Vasiliev R. B., Mantsevich V. N., Dneprovskii V. S. Tunable blue-shift of the charge-transfer photoluminescence in tetrapod-shaped CdTe/CdSe nanocrystals // *Results in Physics*. – 2021. – T. 27. – C. 104488. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2021.104488>. IF 4.565.

A37. Golinskaya A. D., **Smirnov A. M.**, Mantsevich V. N., Kozlova M. V., Kurtina D. A., Vasiliev R. B., Dneprovskii V. S. Dependence of the nonlinear optical response of CdSe nanoscrolls on coating with oleic or acetic acid // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2021. – T. 2015, № 1. – C. 012048. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2015/1/012048>

A38. **Smirnov A. M.**, Golinskaya A. D., Mantsevich V. N., Kozlova M. V., Ezhova K. V., Saidzhonov B. M., Vasiliev R. B., Dneprovskii V. S. Optical gain appearance in the CdSe/CdS nanoplatelets colloidal solution // *Results in Physics*. – 2022. – T. 32. – C. 105120. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2021.105120>. IF 4.565.

**Авторские свидетельства**

39. Ежова К. В., **Смирнов А. М.** Программа для моделирования картины самодифракции лазерного излучения на наведённом в среде с насыщением канале прозрачности, а.с. №2017615199. – Россия: НИУ ИТМО, 2017.

40. Ежова К. В., **Смирнов А. М.**, Манцевич В. Н. Программа для моделирования картины самодифракции четырёх лазерных лучей на наведённом ими динамическом трёхмерном фотонном кристалле, а.с. №2017660469. – Россия: НИУ ИТМО, 2017.

**Другие публикации**

41. **Смирнов А. М.** Самодифракция и нелинейно-оптические свойства экситонов в коллоидных квантовых точках CdSe/ZnS: дисс. к.ф.-м.н., 01.04.10; МГУ им. М.В.Ломоносова, 2014. – 130 с.

42. Оптические свойства квантовых точек. / **Смирнов А.М.**, Манцевич В.Н., Снигирев О.В.: Отдел оперативной печати физического факультета МГУ, Москва, 2021. – 31 с.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Екимов А. И., Онущенко А. А., Цехомский В. А. . Экситонное поглощение кристаллами CuCl в стеклообразной матрице // Физика и химия стекла. – 1980. – Т. 6, № 4. – С. 511-512.
2. Екимов А., Онущенко А. Квантовый размерный эффект в трехмерных микрокристаллах полупроводников // Письма в ЖЭТФ. – 1981. – Т. 34, № 6. – С. 363-366.
3. Эфрос Ал. Л., Эфрос А. Л. Межзонное поглощение света в полупроводниковом шаре // Физика твердого тела. – 1982. – Т. 16, № 7. – С. 1209.
4. Екимов А., Онущенко А. Квантовый размерный эффект в оптических спектрах полупроводниковых микрокристаллов // Физика и техника полупроводников. – 1982. – Т. 16, № 7. – С. 1215-1223.
5. Rossetti R., Nakahara S., Brus L. E. Quantum size effects in the redox potentials, resonance Raman spectra, and electronic spectra of CdS crystallites in aqueous solution // The Journal of Chemical Physics. – 1983. – Т. 79, № 2. – С. 1086-1088.
6. Matijević E., Murphy W. D. Preparation and properties of monodispersed spherical colloidal particles of cadmium sulfide // Journal of Colloid and Interface Science. – 1982. – Т. 86, № 2. – С. 476-484.
7. Spanhel L., Haase M., Weller H., Henglein A. Photochemistry of colloidal semiconductors. 20. Surface modification and stability of strong luminescing CdS particles // Journal of the American Chemical Society. – 1987. – Т. 109, № 19. – С. 5649-5655.
8. Peng P., Milliron D. J., Hughes S. M., Johnson J. C., Alivisatos A. P., Saykally R. J. Femtosecond spectroscopy of carrier relaxation dynamics in type II CdSe/CdTe tetrapod heteronanostructures // Nano Letters. – 2005. – Т. 5, № 9. – С. 1809-1813.
9. Ithurria S., Dubertret B. Quasi 2D colloidal CdSe platelets with thicknesses controlled at the atomic level // Journal of the American Chemical Society. – 2008. – Т. 130, № 49. – С. 16504-16505.
10. Nonlinear Photonics, 7 Springer-Verlag. Berlin/Heidelberg. / Gibbs H., Khitrova G., Peyghambarian N. – Berlin, 1990. Berlin/Heidelberg. – 209 с.
11. Dneprovskii V., Kabanin D., Lyaskovskii V., Wumaier T., Zhukov E. Anomalous resonant nonlinear absorption of excitons in CdSe/ZnS quantum dots // physica status solidi (c). – 2008. – Т. 5, № 7. – С. 2503-2506.
12. Bawendi M. G., Carroll P., Wilson W. L., Brus L. Luminescence properties of CdSe quantum crystallites: Resonance between interior and surface localized states // The Journal of Chemical Physics. – 1992. – Т. 96, № 2. – С. 946-954.
13. Norris D. J., Bawendi M. Structure in the lowest absorption feature of CdSe quantum dots // The Journal of chemical physics. – 1995. – Т. 103, № 13. – С. 5260-5268.
14. Meulenberg R. W., Lee J. R., Wolcott A., Zhang J. Z., Terminello L. J., Van Buuren T. Determination of the exciton binding energy in CdSe quantum dots // ACS Nano. – 2009. – Т. 3, № 2. – С. 325-330.
15. Смирнов А. М. Самодифракция и нелинейно-оптические свойства экситонов в коллоидных квантовых точках CdSe/ZnS: дисс. к.ф.-м.н., 01.04.10; МГУ им. М.В.Ломоносова, 2014. – 130 с.
16. A. I. Ekimov, F. Hache, M. C. Schanne-Klein, D. Ricard, C. Flytzanis, I. A. Kudryavtsev, T. V. Yazeva, A. V. Rodina, Efros A. L. Absorption and intensity-dependent photoluminescence measurements on CdSe quantum dots: assignment of the first electronic transitions // JOSA B. – 1993. – Т. 10, № 1. – С. 100-107.
17. Tessier M. D., Javaux C., Maksimovic I., Loriette V., Dubertret B. Spectroscopy of single CdSe nanoplatelets // ACS Nano. – 2012. – Т. 6, № 8. – С. 6751-6758.
18. Achtstein A. W., Schliwa A., Prudnikau A., Hardzei M., Artemyev M. V., Thomsen C., Woggon U. Electronic structure and exciton–phonon interaction in two-dimensional colloidal CdSe nanosheets // Nano Letters. – 2012. – Т. 12, № 6. – С. 3151-3157.
19. Klimov V., McBranch D., Leatherdale C., Bawendi M. Electron and hole relaxation pathways in semiconductor quantum dots // Physical Review B. – 1999. – Т. 60, № 19. – С. 13740.

20. Klimov V. I. Optical nonlinearities and ultrafast carrier dynamics in semiconductor nanocrystals // ACS Publications. – 2000. – T. 104. – C. 6112-6123.
21. Nirmal M., Murray C., Bawendi M. Fluorescence-line narrowing in CdSe quantum dots: Surface localization of the photogenerated exciton // Physical Review B. – 1994. – T. 50, № 4. – C. 2293.
22. Norris D. J., Bawendi M. Measurement and assignment of the size-dependent optical spectrum in CdSe quantum dots // Physical Review B. – 1996. – T. 53, № 24. – C. 16338.
23. Nirmal M., Norris D. J., Kuno M., Bawendi M. G., Efros A. L., Rosen M. Observation of the "dark exciton" in CdSe quantum dots // Physical Review Letters. – 1995. – T. 75, № 20. – C. 3728.
24. Efros A. L., Rosen M., Kuno M., Nirmal M., Norris D. J., Bawendi M. Band-edge exciton in quantum dots of semiconductors with a degenerate valence band: Dark and bright exciton states // Physical Review B. – 1996. – T. 54, № 7. – C. 4843.
25. Efros A. L. Luminescence polarization of CdSe microcrystals // Physical Review B. – 1992. – T. 46, № 12. – C. 7448.
26. Norris D. J., Efros A. L., Rosen M., Bawendi M. G. Size dependence of exciton fine structure in CdSe quantum dots // Physical Review B. – 1996. – T. 53, № 24. – C. 16347.
27. Kuno M., Lee J.-K., Dabbousi B. O., Mikulec F. V., Bawendi M. G. The band edge luminescence of surface modified CdSe nanocrystallites: Probing the luminescing state // The Journal of Chemical Physics. – 1997. – T. 106, № 23. – C. 9869-9882.
28. Goldzak T., McIsaac A. R., Van Voorhis T. Colloidal CdSe nanocrystals are inherently defective // Nature Communications. – 2021. – T. 12, № 1. – C. 1-9.
29. Dabbousi B. O., Rodriguez-Viejo J., Mikulec F. V., Heine J. R., Mattoussi H., Ober R., Jensen K. F., Bawendi M. G. (CdSe) ZnS core–shell quantum dots: synthesis and characterization of a size series of highly luminescent nanocrystallites // The Journal of Physical Chemistry B. – 1997. – T. 101, № 46. – C. 9463-9475.
30. Fisher A. A., Osborne M. A. Sizing up excitons in core–shell quantum dots via shell-dependent photoluminescence blinking // ACS Nano. – 2017. – T. 11, № 8. – C. 7829-7840.
31. Shen H., Wang S., Wang H., Niu J., Qian L., Yang Y., Titov A., Hyvonen J., Zheng Y., Li L. S. Highly efficient blue–green quantum dot light-emitting diodes using stable low-cadmium quaternary-alloy ZnCdSSe/ZnS core/shell nanocrystals // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2013. – T. 5, № 10. – C. 4260-4265.
32. Wei S., Liu Y., Ma M., Wu Y., Huang L., Pan D. Thin-shell CdSe/ZnCdS core/shell quantum dots and their electroluminescent device application // Journal of Materials Chemistry C. – 2018. – T. 6, № 41. – C. 11104-11110.
33. Maity P., Debnath T., Ghosh H. N. Slow Electron Cooling Dynamics Mediated by Electron–Hole Decoupling in Highly Luminescent CdS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> Alloy Quantum Dots // The Journal of Physical Chemistry C. – 2015. – T. 119, № 19. – C. 10785-10792.
34. Bae W. K., Padilha L. A., Park Y.-S., McDaniel H., Robel I., Pietryga J. M., Klimov V. I. Controlled alloying of the core–shell interface in CdSe/CdS quantum dots for suppression of Auger recombination // ACS Nano. – 2013. – T. 7, № 4. – C. 3411-3419.
35. Khrebtov A., Kulagina A., Dragunova A., Reznik R., Cirilin G., Danilov V. Light quenching of photoluminescence in hybrid films of InP/InAsP/InP nanowires and CdSe/ZnS colloidal quantum dots // Optical Materials. – 2022. – T. 127. – C. 112277.
36. Khrebtov A. I., Danilov V. V., Kulagina A. S., Reznik R. R., Skurlov I. D., Litvin A. P., Safin F. M., Gridchin V. O., Shevchuk D. S., Shmakov S. V. Influence of TOPO and TOPO-CdSe/ZnS Quantum Dots on Luminescence Photodynamics of InP/InAsP/InP Heterostructure Nanowires // Nanomaterials. – 2021. – T. 11, № 3. – C. 640.
37. Adegoke O., Montaseri H., Nsibandwe S. A., Forbes P. B. Organometallic synthesis, structural and optical properties of CdSe quantum dots passivated with ternary AgZnS alloyed shell // Journal of Luminescence. – 2021. – T. 235. – C. 118049.
38. Bockelmann U., Bastard G. Phonon scattering and energy relaxation in two-, one-, and zero-dimensional electron gases // Physical Review B. – 1990. – T. 42, № 14. – C. 8947.

39. Klimov V. I., McBranch D. W. Femtosecond 1 P-to-1 S electron relaxation in strongly confined semiconductor nanocrystals // *Physical Review Letters*. – 1998. – T. 80, № 18. – C. 4028.
40. Efros A. L., Kharchenko V., Rosen M. Breaking the phonon bottleneck in nanometer quantum dots: Role of Auger-like processes // *Solid State Communications*. – 1995. – T. 93, № 4. – C. 281-284.
41. Xu S., Mikhailovsky A., Hollingsworth J., Klimov V. Hole intraband relaxation in strongly confined quantum dots: Revisiting the “phonon bottleneck” problem // *Physical Review B*. – 2002. – T. 65, № 4. – C. 045319.
42. Pandey A., Guyot-Sionnest P. Slow electron cooling in colloidal quantum dots // *Science*. – 2008. – T. 322, № 5903. – C. 929-932.
43. Bodunov E. N., Danilov V. V., Panfutova A. S., Simoes Gamboa A. L. Room-temperature luminescence decay of colloidal semiconductor quantum dots: Nonexponentiality revisited // *Annalen der Physik*. – 2016. – T. 528, № 3-4. – C. 272-277.
44. Katsaba A., Ambrozevich S., Vitukhnovsky A., Fedyanin V., Lobanov A., Krivobok V., Vasiliev R., Samatov I. Surface states effect on photoluminescence of CdS colloidal nanocrystals // *Journal of Applied Physics*. – 2013. – T. 113, № 18. – C. 184306.
45. Califano M., Franceschetti A., Zunger A. Lifetime and polarization of the radiative decay of excitons, biexcitons, and trions in CdSe nanocrystal quantum dots // *Physical Review B*. – 2007. – T. 75, № 11. – C. 115401.
46. Klimov V. I., Mikhailovsky A. A., McBranch D., Leatherdale C. A., Bawendi M. G. Quantization of multiparticle Auger rates in semiconductor quantum dots // *Science*. – 2000. – T. 287, № 5455. – C. 1011-1013.
47. Kulagina A. S., Danilov V. V., Shilov V. B., Grigorenko K. M., Vlasov V. V., Ermolaeva G. M. Excitons recombination investigation in CdSe/ZnS quantum dots solutions by pump–probe technique // *Optics and Spectroscopy*. – 2017. – T. 123, № 1. – C. 164-167.
48. Wang L.-W., Califano M., Zunger A., Franceschetti A. Pseudopotential theory of Auger processes in CdSe quantum dots // *Physical review letters*. – 2003. – T. 91, № 5. – C. 056404.
49. Wang C., Shim M., Guyot-Sionnest P. Electrochromic nanocrystal quantum dots // *Science*. – 2001. – T. 291, № 5512. – C. 2390-2392.
50. Achermann M., Hollingsworth J. A., Klimov V. I. Multiexcitons confined within a subexcitonic volume: Spectroscopic and dynamical signatures of neutral and charged biexcitons in ultrasmall semiconductor nanocrystals // *Physical Review B*. – 2003. – T. 68, № 24. – C. 245302.
51. Patton B., Langbein W., Woggon U. Trion, biexciton, and exciton dynamics in single self-assembled CdSe quantum dots // *Physical Review B*. – 2003. – T. 68, № 12. – C. 125316.
52. Louyer Y., Biadala L., Tamarat P., Lounis B. Spectroscopy of neutral and charged exciton states in single CdSe/ZnS nanocrystals // *Applied Physics Letters*. – 2010. – T. 96, № 20. – C. 203111.
53. Marceddu M., Saba M., Quochi F., Lai A., Huang J., Talapin D. V., Mura A., Bongiovanni G. Charged excitons, Auger recombination and optical gain in CdSe/CdS nanocrystals // *Nanotechnology*. – 2011. – T. 23, № 1. – C. 015201.
54. Ratchford D., Dziatkowski K., Hartsfield T., Li X., Gao Y., Tang Z. Photoluminescence dynamics of ensemble and individual CdSe/ZnS quantum dots with an alloyed core/shell interface // *Journal of Applied Physics*. – 2011. – T. 109, № 10. – C. 103509.
55. Qin W., Shah R. A., Guyot-Sionnest P. CdSeS/ZnS alloyed nanocrystal lifetime and blinking studies under electrochemical control // *ACS Nano*. – 2012. – T. 6, № 1. – C. 912-918.
56. Javaux C., Mahler B., Dubertret B., Shabaev A., Rodina A., Efros A. L., Yakovlev D., Liu F., Bayer M., Camps G. Thermal activation of non-radiative Auger recombination in charged colloidal nanocrystals // *Nature Nanotechnology*. – 2013. – T. 8, № 3. – C. 206-212.
57. Pinchetti V., Shornikova E. V., Qiang G., Bae W. K., Meinardi F., Crooker S. A., Yakovlev D. R., Bayer M., Klimov V. I., Brovelli S. Dual-emitting dot-in-bulk CdSe/CdS nanocrystals with highly emissive core-and shell-based trions sharing the same resident electron // *Nano Letters*. – 2019. – T. 19, № 12. – C. 8846-8854.

58. Nirmal M., Dabbousi B. O., Bawendi M. G., Macklin J., Trautman J., Harris T., Brus L. E. Fluorescence intermittency in single cadmium selenide nanocrystals // *Nature*. – 1996. – T. 383, № 6603. – C. 802-804.
59. Empedocles S. A., Norris D. J., Bawendi M. G. Photoluminescence spectroscopy of single CdSe nanocrystallite quantum dots // *Physical review letters*. – 1996. – T. 77, № 18. – C. 3873.
60. Bischof T. S., Correa R. E., Rosenberg D., Dauler E. A., Bawendi M. G. Measurement of emission lifetime dynamics and biexciton emission quantum yield of individual InAs colloidal nanocrystals // *Nano letters*. – 2014. – T. 14, № 12. – C. 6787-6791.
61. Protasenko V. V., Hull K. L., Kuno M. Disorder-induced optical heterogeneity in single cdse nanowires // *Advanced Materials*. – 2005. – T. 17, № 24. – C. 2942-2949.
62. Efros A. L. Almost always bright // *Nature materials*. – 2008. – T. 7, № 8. – C. 612-613.
63. Efros A. L., Rosen M. Random telegraph signal in the photoluminescence intensity of a single quantum dot // *Physical Review Letters*. – 1997. – T. 78, № 6. – C. 1110.
64. Kuno M., Fromm D. P., Hamann H. F., Gallagher A., Nesbitt D. J. Nonexponential “blinking” kinetics of single CdSe quantum dots: A universal power law behavior // *The Journal of Chemical Physics*. – 2000. – T. 112, № 7. – C. 3117-3120.
65. Chepic D., Efros A. L., Ekimov A. I., Ivanov M., Kharchenko V., Kudriavtsev I., Yazeva T. Auger ionization of semiconductor quantum drops in a glass matrix // *Journal of Luminescence*. – 1990. – T. 47, № 3. – C. 113-127.
66. Schmitt-Rink S., Miller D., Chemla D. S. Theory of the linear and nonlinear optical properties of semiconductor microcrystallites // *Physical Review B*. – 1987. – T. 35, № 15. – C. 8113.
67. Shimizu K. T., Neuhauser R. G., Leatherdale C. A., Empedocles S. A., Woo W., Bawendi M. G. Blinking statistics in single semiconductor nanocrystal quantum dots // *Physical Review B*. – 2001. – T. 63, № 20. – C. 205316.
68. Zhao J., Nair G., Fisher B. R., Bawendi M. G. Challenge to the charging model of semiconductor-nanocrystal fluorescence intermittency from off-state quantum yields and multiexciton blinking // *Physical review letters*. – 2010. – T. 104, № 15. – C. 157403.
69. Scher H., Montroll E. W. Anomalous transit-time dispersion in amorphous solids // *Physical Review B*. – 1975. – T. 12, № 6. – C. 2455.
70. Kuno M., Fromm D., Hamann H., Gallagher A., Nesbitt D. J. “On”/“off” fluorescence intermittency of single semiconductor quantum dots // *The Journal of chemical physics*. – 2001. – T. 115, № 2. – C. 1028-1040.
71. Frantsuzov P. A., Marcus R. A. Explanation of quantum dot blinking without the long-lived trap hypothesis // *Physical Review B*. – 2005. – T. 72, № 15. – C. 155321.
72. Tang J., Marcus R. A. Diffusion-controlled electron transfer processes and power-law statistics of fluorescence intermittency of nanoparticles // *Physical review letters*. – 2005. – T. 95, № 10. – C. 107401.
73. Ithurria S., Tessier M., Mahler B., Lobo R., Dubertret B., Efros A. L. Colloidal nanoplatelets with two-dimensional electronic structure // *Nature Materials*. – 2011. – T. 10, № 12. – C. 936-941.
74. Sokolikova M., Vasiliev R., Gaskov A. Synthesis of quasi-two-dimensional colloidal cadmium selenide nanoparticles and formation of sulfide monolayer on their surfaces // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. – 2014. – T. 59, № 5. – C. 413-418.
75. Quantum semiconductor structures: fundamentals and applications. / Weisbuch C., Vinter B.: Elsevier, 2014. – 252 c.
76. Luttinger J. M. Quantum theory of cyclotron resonance in semiconductors: General theory // *Physical Review* – 1956. – T. 102, № 4. – C. 1030.
77. Nedorezov S. Space quantization in semiconductor films // *Sov Phys Solid State*. – 1971. – T. 12, № 8. – C. 1814-1819.
78. Geiregat P., Rodá C., Tanghe I., Singh S., Di Giacomo A., Lebrun D., Grimaldi G., Maes J., Van Thourhout D., Moreels I. Localization-limited exciton oscillator strength in colloidal CdSe



- nanoplatelets revealed by the optically induced stark effect // *Light: Science & Applications*. – 2021. – Т. 10, № 1. – С. 1-11.
79. Schmitt-Rink S., Chemla D., Miller D. Linear and nonlinear optical properties of semiconductor quantum wells // *Advances in Physics*. – 1989. – Т. 38, № 2. – С. 89-188.
80. Naeem A., Masia F., Christodoulou S., Moreels I., Borri P., Langbein W. Giant exciton oscillator strength and radiatively limited dephasing in two-dimensional platelets // *Physical Review B*. – 2015. – Т. 91, № 12. – С. 121302.
81. Bastard G., Delalande C., Meynadier M., Frijlink P., Voos M. Low-temperature exciton trapping on interface defects in semiconductor quantum wells // *Physical Review B*. – 1984. – Т. 29, № 12. – С. 7042.
82. Biadala L., Liu F., Tessier M. D., Yakovlev D. R., Dubertret B., Bayer M. Recombination dynamics of band edge excitons in quasi-two-dimensional CdSe nanoplatelets // *Nano Letters*. – 2014. – Т. 14, № 3. – С. 1134-1139.
83. Kurtina D. A., Garshev A. V., Vasil'eva I. S., Shubin V. V., Gaskov A. M., Vasiliev R. B. Atomically thin population of colloidal CdSe nanoplatelets: Growth of rolled-up nanosheets and strong circular dichroism induced by ligand exchange // *Chemistry of Materials*. – 2019. – Т. 31, № 23. – С. 9652-9663.
84. Кацаба А., Федянин В., Амброзевич С., Витухновский А., Соколикова М., Васильев Р. Плотность поверхностных состояний в коллоидных нанопластинах CdSe // *Физика и техника полупроводников*. – 2015. – Т. 49, № 10. – С. 1367.
85. Ващенко А. А., Витухновский А. Г., Лебедев В. С., Селюков А. С., Васильев Р. Б., Соколикова М. С. Органический светоизлучающий диод на основе плоского слоя полупроводниковых нанопластинок CdSe в качестве эмиттера // *Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики*. – 2014. – Т. 100, № 2. – С. 94-98.
86. She C., Fedin I., Dolzhenkov D. S., Dahlberg P. D., Engel G. S., Schaller R. D., Talapin D. V. Red, yellow, green, and blue amplified spontaneous emission and lasing using colloidal CdSe nanoplatelets // *ACS Nano*. – 2015. – Т. 9, № 10. – С. 9475-9485.
87. Delikanli S., Yu G., Yeltik A., Bose S., Erdem T., Yu J., Erdem O., Sharma M., Sharma V. K., Quliyeva U. Ultrathin highly luminescent two-monolayer colloidal CdSe nanoplatelets // *Advanced Functional Materials*. – 2019. – Т. 29, № 35. – С. 1901028.
88. Hinterding S. O., Salzmann B. B., Vonk S. J., Vanmaekelbergh D., Weckhuysen B. M., Hutter E. M., Rabouw F. T. Single trap states in single CdSe nanoplatelets // *ACS nano*. – 2021. – Т. 15, № 4. – С. 7216-7225.
89. Feldmann J., Peter G., Göbel E., Dawson P., Moore K., Foxon C., Elliott R. Linewidth dependence of radiative exciton lifetimes in quantum wells // *Physical Review Letters*. – 1987. – Т. 59, № 20. – С. 2337.
90. Olutas M., Guzelturk B., Kelestemur Y., Yeltik A., Delikanli S., Demir H. V. Lateral size-dependent spontaneous and stimulated emission properties in colloidal CdSe nanoplatelets // *ACS Nano*. – 2015. – Т. 9, № 5. – С. 5041-5050.
91. Kelestemur Y., Guzelturk B., Erdem O., Olutas M., Gungor K., Demir H. V. Platelet-in-Box Colloidal Quantum Wells: CdSe/CdS@ CdS Core/Crown@ Shell Heteronoplatelets // *Advanced Functional Materials*. – 2016. – Т. 26, № 21. – С. 3570-3579.
92. Kunneman L. T., Tessier M. D., Heuclin H., Dubertret B., Aulin Y. V., Grozema F. C., Schins J. M., Siebbeles L. D. Bimolecular Auger recombination of electron-hole pairs in two-dimensional CdSe and CdSe/CdZnS core/shell nanoplatelets // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2013. – Т. 4, № 21. – С. 3574-3578.
93. *Properties of Semiconductor Alloys: Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors.* / Adachi S., Capper P., Kasap S., A. W.: John Wiley & Sons Ltd, 2009. – 413 с.
94. Park Y. S., Reynolds D. Exciton structure in photoconductivity of CdS, CdSe, and CdS: Se single crystals // *Physical Review*. – 1963. – Т. 132, № 6. – С. 2450.
95. Voigt J., Spiegelberg F., Senoner M. Band parameters of CdS and CdSe single crystals determined from optical exciton spectra // *physica status solidi (b)*. – 1979. – Т. 91, № 1. – С. 189-199.

96. Bastard G., Mendez E., Chang L., Esaki L. Exciton binding energy in quantum wells // *Physical Review B*. – 1982. – Т. 26, № 4. – С. 1974.
97. Shinada M., Sugano S. Interband optical transitions in extremely anisotropic semiconductors. I. Bound and unbound exciton absorption // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 1966. – Т. 21, № 10. – С. 1936-1946.
98. Brumberg A., Harvey S. M., Philbin J. P., Diroll B. T., Lee B., Crooker S. A., Wasielewski M. R., Rabani E., Schaller R. D. Determination of the in-plane exciton radius in 2D CdSe nanoplatelets via magneto-optical spectroscopy // *ACS Nano*. – 2019. – Т. 13, № 8. – С. 8589-8596.
99. Shornikova E. V., Yakovlev D. R., Gippius N. A., Qiang G., Dubertret B., Khan A. H., Di Giacomo A., Moreels I., Bayer M. Exciton Binding Energy in CdSe Nanoplatelets Measured by One- and Two-Photon Absorption // *Nano Letters*. – 2021. – Т. 21, № 24. – С. 10525-10531.
100. Keldysh L. Excitons in semiconductor–dielectric nanostructures // *physica status solidi (a)*. – 1997. – Т. 164, № 1. – С. 3-12.
101. Рытова Н. С. Кулоновское взаимодействие электронов в тонкой пленке // *Доклады Академии наук*. – Т. 163 –Российская академия наук, 1965. – С. 1118-1120.
102. Келдыш Л. Кулоновское взаимодействие в тонких пленках полупроводников и полуметаллов // *Письма в ЖЭТФ*. – 1979. – Т. 29, № 11. – С. 716-719.
103. Днепровский В. Экситоны перестают быть экзотическими квазичастицами // *Соросовский образовательный журнал*. – 2000. – Т. 6, № 8.
104. Rytova N. S. The screened potential of a point charge in a thin film // *Vestnik Moskovskogo Universiteta. Fizika*. – 1967. – Т. 22, № 3. – С. 30-37.
105. Rodina A., Efros A. L. Effect of dielectric confinement on optical properties of colloidal nanostructures // *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. – 2016. – Т. 122, № 3. – С. 554-566.
106. Muljarov E. A., Zhukov E., Dneprovskii V., Masumoto Y. Dielectrically enhanced excitons in semiconductor-insulator quantum wires: Theory and experiment // *Physical Review B*. – 2000. – Т. 62, № 11. – С. 7420.
107. Mulyarov E., Tikhodeev S. Dielectric enhancement of excitons in semiconducting quantum wires // *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. – 1997. – Т. 84, № 1. – С. 151-155.
108. Bartnik A., Efros A. L., Koh W.-K., Murray C., Wise F. Electronic states and optical properties of PbSe nanorods and nanowires // *Physical Review B*. – 2010. – Т. 82, № 19. – С. 195313.
109. Shabaev A., Efros A. L. 1D exciton spectroscopy of semiconductor nanorods // *Nano Letters*. – 2004. – Т. 4, № 10. – С. 1821-1825.
110. Benchamekh R., Gippius N. A., Even J., Nestoklon M., Jancu J.-M., Ithurria S., Dubertret B., Efros A. L., Voisin P. Tight-binding calculations of image-charge effects in colloidal nanoscale platelets of CdSe // *Physical Review B*. – 2014. – Т. 89, № 3. – С. 035307.
111. Grim J. Q., Christodoulou S., Di Stasio F., Krahn R., Cingolani R., Manna L., Moreels I. Continuous-wave biexciton lasing at room temperature using solution-processed quantum wells // *Nature Nanotechnology*. – 2014. – Т. 9, № 11. – С. 891-895.
112. Scott R., Achtstein A. W., Prudnikau A. V., Antanovich A., Siebbeles L. D., Artemyev M., Woggon U. Time-resolved stark spectroscopy in CdSe nanoplatelets: exciton binding energy, polarizability, and field-dependent radiative rates // *Nano Letters*. – 2016. – Т. 16, № 10. – С. 6576-6583.
113. Zelewski S. J., Nawrot K. C., Zak A., Gladysiewicz M., Nyk M., Kudrawiec R. Exciton binding energy of two-dimensional highly luminescent colloidal nanostructures determined from combined optical and photoacoustic spectroscopies // *The journal of physical chemistry letters*. – 2019. – Т. 10, № 12. – С. 3459-3464.
114. Shin A. J., Hossain A. A., Tenney S. M., Tan X., Tan L. A., Foley IV J. J., Atallah T. L., Caram J. R. Dielectric Screening Modulates Semiconductor Nanoplatelet Excitons // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2021. – Т. 12, № 20. – С. 4958-4964.
115. Shornikova E. V., Biadala L., Yakovlev D. R., Sapega V. F., Kusrayev Y. G., Mitioglu A. A., Ballottin M. V., Christianen P. C., Belykh V. V., Kochiev M. V. Addressing the exciton fine structure

- in colloidal nanocrystals: the case of CdSe nanoplatelets // *Nanoscale*. – 2018. – T. 10, № 2. – C. 646-656.
116. Jeukens C., Christianen P., Maan J., Yakovlev D., Ossau W., Kochereshko V., Wojtowicz T., Karczewski G., Kossut J. Dynamical equilibrium between excitons and trions in CdTe quantum wells in high magnetic fields // *Physical Review B*. – 2002. – T. 66, № 23. – C. 235318.
117. Biadala L., Louyer Y., Tamarat P., Lounis B. Direct observation of the two lowest exciton zero-phonon lines in single CdSe/ZnS nanocrystals // *Physical review letters*. – 2009. – T. 103, № 3. – C. 037404.
118. Biadala L., Louyer Y., Tamarat P., Lounis B. Band-edge exciton fine structure of single CdSe/ZnS nanocrystals in external magnetic fields // *Physical Review Letters*. – 2010. – T. 105, № 15. – C. 157402.
119. Louyer Y., Biadala L., Trebbia J.-B., Fernée M. J., Tamarat P., Lounis B. Efficient biexciton emission in elongated CdSe/ZnS nanocrystals // *Nano Letters*. – 2011. – T. 11, № 10. – C. 4370-4375.
120. Fernée M. J., Littleton B. N., Cooper S., Rubinsztein-Dunlop H., Gomez D. E., Mulvaney P. Acoustic phonon contributions to the emission spectrum of single CdSe nanocrystals // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2008. – T. 112, № 6. – C. 1878-1884.
121. Le Thomas N., Herz E., Schöps O., Woggon U., Artemyev M. Exciton fine structure in single CdSe nanorods // *Physical Review Letters*. – 2005. – T. 94, № 1. – C. 016803.
122. Tessier M. D., Biadala L., Bouet C., Ithurria S., Abecassis B., Dubertret B. Phonon line emission revealed by self-assembly of colloidal nanoplatelets // *ACS Nano*. – 2013. – T. 7, № 4. – C. 3332-3340.
123. Erdem O., Olutas M., Guzelurk B., Kelestemur Y., Demir H. V. Temperature-dependent emission kinetics of colloidal semiconductor nanoplatelets strongly modified by stacking // *The journal of physical chemistry letters*. – 2016. – T. 7, № 3. – C. 548-554.
124. Diroll B. T., Cho W., Coropceanu I., Harvey S. M., Brumberg A., Holtgrewe N., Crooker S. A., Wasielewski M. R., Prakapenka V. B., Talapin D. V. Semiconductor nanoplatelet excimers // *Nano letters*. – 2018. – T. 18, № 11. – C. 6948-6953.
125. Achtstein A. W., Scott R., Kickhöfel S., Jagsch S. T., Christodoulou S., Bertrand G. H., Prudnikau A. V., Antanovich A., Artemyev M., Moreels I. p-state luminescence in CdSe nanoplatelets: Role of lateral confinement and a longitudinal optical phonon bottleneck // *Physical Review Letters*. – 2016. – T. 116, № 11. – C. 116802.
126. Cherevko S., Fedorov A., Artemyev M., Prudnikau A., Baranov A. Anisotropy of electron-phonon interaction in nanoscale CdSe platelets as seen via off-resonant and resonant Raman spectroscopy // *Physical Review B*. – 2013. – T. 88, № 4. – C. 041303.
127. Dzhagan V., Milekhin A., Valakh M. Y., Pedetti S., Tessier M., Dubertret B., Zahn D. Morphology-induced phonon spectra of CdSe/CdS nanoplatelets: core/shell vs. core-crown // *Nanoscale*. – 2016. – T. 8, № 39. – C. 17204-17212.
128. Shornikova E. V., Yakovlev D. R., Biadala L., Crooker S. A., Belykh V. V., Kochiev M. V., Kuntzmann A., Nasilowski M., Dubertret B., Bayer M. Negatively charged excitons in CdSe nanoplatelets // *Nano letters*. – 2020. – T. 20, № 2. – C. 1370-1377.
129. Peng L., Otten M., Hazarika A., Coropceanu I., Cygorek M., Wiederrecht G. P., Hawrylak P., Talapin D. V., Ma X. Bright trion emission from semiconductor nanoplatelets // *Physical Review Materials*. – 2020. – T. 4, № 5. – C. 056006.
130. Shornikova E. V., Biadala L., Yakovlev D. R., Feng D., Sapega V. F., Flipo N., Golovatenko A. A., Semina M. A., Rodina A. V., Mitioglu A. A. Electron and hole g-factors and spin dynamics of negatively charged excitons in CdSe/CdS colloidal nanoplatelets with thick shells // *Nano Letters*. – 2018. – T. 18, № 1. – C. 373-380.
131. Vong A. F., Irgen-Giorgio S., Wu Y., Weiss E. A. Origin of Low Temperature Trion Emission in CdSe Nanoplatelets // *Nano letters*. – 2021. – T. 21, № 23. – C. 10040-10046.
132. Ayari S., Quick M. T., Owschimikow N., Christodoulou S., Bertrand G. H., Artemyev M., Moreels I., Woggon U., Jaziri S., Achtstein A. W. Tuning trion binding energy and oscillator strength

- in a laterally finite 2D system: CdSe nanoplatelets as a model system for trion properties // *Nanoscale*. – 2020. – T. 12, № 27. – C. 14448-14458.
133. Rabouw F. T., van der Bok J. C., Spinicelli P., Mahler B., Nasilowski M., Pedetti S., Dubertret B., Vanmaekelbergh D. Temporary charge carrier separation dominates the photoluminescence decay dynamics of colloidal CdSe nanoplatelets // *Nano Letters*. – 2016. – T. 16, № 3. – C. 2047-2053.
134. Tessier M., Mahler B., Nadal B., Heuclin H., Pedetti S., Dubertret B. Spectroscopy of colloidal semiconductor core/shell nanoplatelets with high quantum yield // *Nano Letters*. – 2013. – T. 13, № 7. – C. 3321-3328.
135. Kunneman L. T., Schins J. M., Pedetti S., Heuclin H., Grozema F. C., Houtepen A. J., Dubertret B., Siebbeles L. D. Nature and decay pathways of photoexcited states in CdSe and CdSe/CdS nanoplatelets // *Nano Letters*. – 2014. – T. 14, № 12. – C. 7039-7045.
136. Pelton M., Ithurria S., Schaller R. D., Dolzhenkov D. S., Talapin D. V. Carrier cooling in colloidal quantum wells // *Nano Letters*. – 2012. – T. 12, № 12. – C. 6158-6163.
137. Baghani E., O'Leary S. K., Fedin I., Talapin D. V., Pelton M. Auger-limited carrier recombination and relaxation in CdSe colloidal quantum wells // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2015. – T. 6, № 6. – C. 1032-1036.
138. Sippel P., Albrecht W., van der Bok J. C., Van Dijk-Moes R. J., Hannappel T., Eichberger R., Vanmaekelbergh D. Femtosecond cooling of hot electrons in CdSe quantum-well platelets // *Nano Letters*. – 2015. – T. 15, № 4. – C. 2409-2416.
139. Guyot-Sionnest P., Wehrenberg B., Yu D. Intraband relaxation in CdSe nanocrystals and the strong influence of the surface ligands // *The Journal of chemical physics*. – 2005. – T. 123, № 7. – C. 074709.
140. Nozik A. J. Spectroscopy and hot electron relaxation dynamics in semiconductor quantum wells and quantum dots // *Annual review of physical chemistry*. – 2001. – T. 52, № 1. – C. 193-231.
141. Scholes G. D., Jones M., Kumar S. Energetics of photoinduced electron-transfer reactions decided by quantum confinement // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2007. – T. 111, № 37. – C. 13777-13785.
142. de Mello Donegá C. Formation of nanoscale spatially indirect excitons: evolution of the type-II optical character of CdTe/CdSe heteronanocrystals // *Physical Review B*. – 2010. – T. 81, № 16. – C. 165303.
143. Kumar S., Jones M., Lo S. S., Scholes G. D. Nanorod heterostructures showing photoinduced charge separation // *Small*. – 2007. – T. 3, № 9. – C. 1633-1639.
144. Ushakova E. V., Cherevko S. A., Volgina D.-O. A., Zakharov V. V., Komissarenko F. E., Shcherbakov A. A., Hogan B. T., Baldycheva A., Fedorov A. V., Nabiev I. R. From colloidal CdSe quantum dots to microscale optically anisotropic supercrystals through bottom-up self-assembly // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2018. – T. 6, № 47. – C. 12904-12911.
145. Fiore A., Mastria R., Lupo M. G., Lanzani G., Giannini C., Carlino E., Morello G., De Giorgi M., Li Y., Cingolani R. Tetrapod-shaped colloidal nanocrystals of II–VI semiconductors prepared by seeded growth // *Journal of the American Chemical Society*. – 2009. – T. 131, № 6. – C. 2274-2282.
146. Vasiliev R. B., Dirin D. N., Sokolikova M. S., Roddatis V. V., Vasiliev A. L., Vitukhnovsky A. G., Gaskov A. M. Facet-selective growth and optical properties of CdTe/CdSe tetrapod-shaped nanocrystal heterostructures // *Journal of Materials Research*. – 2011. – T. 26, № 13. – C. 1621-1626.
147. Deka S., Miszta K., Dorfs D., Genovese A., Bertoni G., Manna L. Octapod-shaped colloidal nanocrystals of cadmium chalcogenides via “one-pot” cation exchange and seeded growth // *Nano Letters*. – 2010. – T. 10, № 9. – C. 3770-3776.
148. Efros A. L., Rosen M. The electronic structure of semiconductor nanocrystals // *Annual Review of Materials Science*. – 2000. – T. 30, № 1. – C. 475-521.
149. Chen C.-y., Lee J.-R., Chia C.-T., Lu C.-R., Liu I.-S., Su W.-F. Optical characterization of CdSe nanocrystals // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2008. – T. 69, № 2-3. – C. 629-632.
150. Li L.-s., Hu J., Yang W., Alivisatos A. P. Band gap variation of size-and shape-controlled colloidal CdSe quantum rods // *Nano Letters*. – 2001. – T. 1, № 7. – C. 349-351.

151. Katz D., Wizansky T., Millo O., Rothenberg E., Mokari T., Banin U. Size-dependent tunneling and optical spectroscopy of CdSe quantum rods // *Physical Review Letters*. – 2002. – T. 89, № 8. – C. 086801.
152. Li J. Shape effects on electronic states of nanocrystals // *Nano Letters*. – 2003. – T. 3, № 10. – C. 1357-1363.
153. Manna L., Milliron D. J., Meisel A., Scher E. C., Alivisatos A. P. Controlled growth of tetrapod-branched inorganic nanocrystals // *Nature Materials*. – 2003. – T. 2, № 6. – C. 382-385.
154. Pang Q., Zhao L., Cai Y., Nguyen D. P., Regnault N., Wang N., Yang S., Ge W., Ferreira R., Bastard G. CdSe nano-tetrapods: controllable synthesis, structure analysis, and electronic and optical properties // *Chemistry of Materials*. – 2005. – T. 17, № 21. – C. 5263-5267.
155. Martynenko I. V., Baimuratov A. S., Osipova V. A., Kuznetsova V. A., Purcell-Milton F., Rukhlenko I. D., Fedorov A. V., Gun'ko Y. K., Resch-Genger U., Baranov A. V. Excitation energy dependence of the photoluminescence quantum yield of core/shell CdSe/CdS quantum dots and correlation with circular dichroism // *Chemistry of Materials*. – 2018. – T. 30, № 2. – C. 465-471.
156. Murray C., Norris D. J., Bawendi M. G. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E= sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites // *Journal of the American Chemical Society*. – 1993. – T. 115, № 19. – C. 8706-8715.
157. Hines M. A., Scholes G. D. Colloidal PbS nanocrystals with size-tunable near-infrared emission: observation of post-synthesis self-narrowing of the particle size distribution // *Advanced Materials*. – 2003. – T. 15, № 21. – C. 1844-1849.
158. Allen P. M., Bawendi M. G. Ternary I– III– VI quantum dots luminescent in the red to near-infrared // *Journal of the American Chemical Society*. – 2008. – T. 130, № 29. – C. 9240-9241.
159. Harris D. K., Allen P. M., Han H.-S., Walker B. J., Lee J., Bawendi M. G. Synthesis of cadmium arsenide quantum dots luminescent in the infrared // *Journal of the American Chemical Society*. – 2011. – T. 133, № 13. – C. 4676-4679.
160. Pokrant S., Whaley K. B. Tight-binding studies of surface effects on electronic structure of CdSe nanocrystals: the role of organic ligands, surface reconstruction, and inorganic capping shells // *The European Physical Journal D-Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics*. – 1999. – T. 6, № 2. – C. 255-267.
161. Fritzing B., Capek R. K., Lambert K., Martins J. C., Hens Z. Utilizing self-exchange to address the binding of carboxylic acid ligands to CdSe quantum dots // *Journal of the American Chemical Society*. – 2010. – T. 132, № 29. – C. 10195-10201.
162. Hines M. A., Guyot-Sionnest P. Synthesis and characterization of strongly luminescing ZnS-capped CdSe nanocrystals // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1996. – T. 100, № 2. – C. 468-471.
163. Nanda J., Ivanov S., Htoon H., Bezel I., Piryatinski A., Tretiak S., Klimov V. Absorption cross sections and Auger recombination lifetimes in inverted core-shell nanocrystals: Implications for lasing performance // *Journal of Applied Physics*. – 2006. – T. 99, № 3. – C. 034309.
164. Piryatinski A., Ivanov S. A., Tretiak S., Klimov V. I. Effect of quantum and dielectric confinement on the exciton– exciton interaction energy in type II core/shell semiconductor nanocrystals // *Nano Letters*. – 2007. – T. 7, № 1. – C. 108-115.
165. Wei S.-H., Zunger A. Predicted band-gap pressure coefficients of all diamond and zinc-blende semiconductors: Chemical trends // *Physical Review B*. – 1999. – T. 60, № 8. – C. 5404.
166. Smith A. M., Mohs A. M., Nie S. Tuning the optical and electronic properties of colloidal nanocrystals by lattice strain // *Nature Nanotechnology*. – 2009. – T. 4, № 1. – C. 56-63.
167. Norris D. J., Efros A. L., Erwin S. C. Doped nanocrystals // *Science*. – 2008. – T. 319, № 5871. – C. 1776-1779.
168. Pietryga J. M., Park Y.-S., Lim J., Fidler A. F., Bae W. K., Brovelli S., Klimov V. I. Spectroscopic and device aspects of nanocrystal quantum dots // *Chemical Reviews*. – 2016. – T. 116, № 18. – C. 10513-10622.
169. Reiss P., Protiere M., Li L. Core/shell semiconductor nanocrystals // *Small*. – 2009. – T. 5, № 2. – C. 154-168.

170. Balet L., Ivanov S., Piryatinski A., Achermann M., Klimov V. Inverted core/shell nanocrystals continuously tunable between type-I and type-II localization regimes // *Nano Letters*. – 2004. – T. 4, № 8. – C. 1485-1488.
171. Ivanov S. A., Nanda J., Piryatinski A., Achermann M., Balet L. P., Bezel I. V., Anikeeva P. O., Tretiak S., Klimov V. I. Light amplification using inverted core/shell nanocrystals: towards lasing in the single-exciton regime // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2004. – T. 108, № 30. – C. 10625-10630.
172. Bang J., Park J., Lee J. H., Won N., Nam J., Lim J., Chang B. Y., Lee H. J., Chon B., Shin J. ZnTe/ZnSe (core/shell) type-II quantum dots: their optical and photovoltaic properties // *Chemistry of Materials*. – 2010. – T. 22, № 1. – C. 233-240.
173. Li J. J., Tsay J. M., Michalet X., Weiss S. Wavefunction engineering: From quantum wells to near-infrared type-II colloidal quantum dots synthesized by layer-by-layer colloidal epitaxy // *Chemical Physics*. – 2005. – T. 318, № 1-2. – C. 82-90.
174. Oron D., Kazes M., Banin U. Multiexcitons in type-II colloidal semiconductor quantum dots // *Physical Review B*. – 2007. – T. 75, № 3. – C. 035330.
175. Moghaddam N., Dabard C., Dufour M., Po H., Xu X., Pons T., Lhuillier E., Ithurria S. Surface modification of CdE (E: S, Se, and Te) nanoplatelets to reach thicker nanoplatelets and homostructures with confinement-Induced intraparticle type I energy level alignment // *Journal of the American Chemical Society*. – 2021. – T. 143, № 4. – C. 1863-1872.
176. Mahler B., Nadal B., Bouet C., Patriarche G., Dubertret B. Core/shell colloidal semiconductor nanoplatelets // *Journal of the American Chemical Society*. – 2012. – T. 134, № 45. – C. 18591-18598.
177. Saidzhonov B., Kozlovsky V., Zaytsev V., Vasiliev R. Ultrathin CdSe/CdS and CdSe/ZnS core-shell nanoplatelets: The impact of the shell material on the structure and optical properties // *Journal of Luminescence*. – 2019. – T. 209. – C. 170-178.
178. Chu A., Livache C., Ithurria S., Lhuillier E. Electronic structure robustness and design rules for 2D colloidal heterostructures // *Journal of Applied Physics*. – 2018. – T. 123, № 3. – C. 035701.
179. Cruguel H., Livache C., Martinez B., Pedetti S., Pierucci D., Izquierdo E., Dufour M., Ithurria S., Aubin H., Ouerghi A. Electronic structure of CdSe-ZnS 2D nanoplatelets // *Applied Physics Letters*. – 2017. – T. 110, № 15. – C. 152103.
180. Tessier M. D., Spinicelli P., Dupont D., Patriarche G., Ithurria S., Dubertret B. Efficient exciton concentrators built from colloidal core/crown CdSe/CdS semiconductor nanoplatelets // *Nano Letters*. – 2014. – T. 14, № 1. – C. 207-213.
181. Mocatta D., Cohen G., Schattner J., Millo O., Rabani E., Banin U. Heavily doped semiconductor nanocrystal quantum dots // *Science*. – 2011. – T. 332, № 6025. – C. 77-81.
182. Sharma M., Gungor K., Yeltik A., Olutas M., Guzelturk B., Kelestemur Y., Erdem T., Delikanli S., McBride J. R., Demir H. V. Near-unity emitting copper-doped colloidal semiconductor quantum wells for luminescent solar concentrators // *Advanced Materials*. – 2017. – T. 29, № 30. – C. 1700821.
183. Erwin S. C., Zu L., Haftel M. I., Efros A. L., Kennedy T. A., Norris D. J. Doping semiconductor nanocrystals // *Nature*. – 2005. – T. 436, № 7047. – C. 91-94.
184. Archer P. I., Santangelo S. A., Gamelin D. R. Inorganic cluster syntheses of TM<sup>2+</sup>-doped quantum dots (CdSe, CdS, CdSe/CdS): physical property dependence on dopant locale // *Journal of the American Chemical Society*. – 2007. – T. 129, № 31. – C. 9808-9818.
185. Schwartz D. A., Norberg N. S., Nguyen Q. P., Parker J. M., Gamelin D. R. Magnetic quantum dots: synthesis, spectroscopy, and magnetism of Co<sup>2+</sup>- and Ni<sup>2+</sup>-doped ZnO nanocrystals // *Journal of the American Chemical Society*. – 2003. – T. 125, № 43. – C. 13205-13218.
186. Dai L., Strelow C., Kipp T., Mews A., Benkenstein I., Eifler D., Vuong T. H., Rabeah J., McGettrick J. D., Lesyuk R., Klinke C. Colloidal Manganese-Doped ZnS Nanoplatelets and Their Optical Properties // *Chemistry of Materials*. – 2021. – T. 33, № 1. – C. 275-284.
187. Fainblat R., Delikanli S., Spee L., Czerny T., Isik F., Sharma V. K., Demir H. V., Bacher G. Impurity incorporation and exchange interactions in Co<sup>2+</sup>-doped CdSe/CdS core/shell nanoplatelets // *The Journal of Chemical Physics*. – 2019. – T. 151, № 22. – C. 224708.

188. Beaulac R., Archer P. I., van Rijssel J., Meijerink A., Gamelin D. R. Exciton storage by Mn<sup>2+</sup> in colloidal Mn<sup>2+</sup>-doped CdSe quantum dots // *Nano letters*. – 2008. – T. 8, № 9. – C. 2949-2953.
189. Pradhan N., Goorskey D., Thessing J., Peng X. An alternative of CdSe nanocrystal emitters: pure and tunable impurity emissions in ZnSe nanocrystals // *Journal of the American Chemical Society*. – 2005. – T. 127, № 50. – C. 17586-17587.
190. Kotin P. A., Bubenov S. S., Mordvinova N. E., Dorofeev S. G. AgCl-doped CdSe quantum dots with near-IR photoluminescence // *Beilstein Journal of Nanotechnology*. – 2017. – T. 8, № 1. – C. 1156-1166.
191. Tuinenga C., Jasinski J., Iwamoto T., Chikan V. In situ observation of heterogeneous growth of CdSe quantum dots: Effect of indium doping on the growth kinetics // *Acs Nano*. – 2008. – T. 2, № 7. – C. 1411-1421.
192. Najafi A., Sharma M., Delikanli S., Bhattacharya A., Murphy J. R., Pientka J., Sharma A., Quinn A. P., Erdem O., Kattel S. Light-induced paramagnetism in colloidal Ag<sup>+</sup>-doped CdSe nanoplatelets // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2021. – T. 12, № 11. – C. 2892-2899.
193. Zhang S., Wei S.-H., Zunger A. A phenomenological model for systematization and prediction of doping limits in II–VI and I–III–VI 2 compounds // *Journal of Applied Physics*. – 1998. – T. 83, № 6. – C. 3192-3196.
194. Robinson A. L., Bube R. H. Photoelectronic properties of defects in CdSe single crystals // *Journal of Applied Physics*. – 1971. – T. 42, № 13. – C. 5280-5295.
195. Türe I., Claybourn M., Brinkman A., Woods J. Copper centers in CdSe // *Journal of applied physics*. – 1986. – T. 60, № 5. – C. 1670-1675.
196. Shionoya S., Koda T., Era K., Fujiwara H. Nature of Luminescence Transitions in ZnS Crystals // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 1964. – T. 19, № 7. – C. 1157-1167.
197. Srivastava B. B., Jana S., Pradhan N. Doping Cu in semiconductor nanocrystals: some old and some new physical insights // *Journal of the American Chemical Society*. – 2011. – T. 133, № 4. – C. 1007-1015.
198. Whitham P. J., Knowles K. E., Reid P. J., Gamelin D. R. Photoluminescence blinking and reversible electron trapping in copper-doped CdSe nanocrystals // *Nano letters*. – 2015. – T. 15, № 6. – C. 4045-4051.
199. Viswanatha R., Brovelli S., Pandey A., Crooker S. A., Klimov V. I. Copper-doped inverted core/shell nanocrystals with “permanent” optically active holes // *Nano Letters*. – 2011. – T. 11, № 11. – C. 4753-4758.
200. Xie R., Peng X. Synthesis of Cu-doped InP nanocrystals (d-dots) with ZnSe diffusion barrier as efficient and color-tunable NIR emitters // *Journal of the American Chemical Society*. – 2009. – T. 131, № 30. – C. 10645-10651.
201. Fuhr A., Yun H. J., Crooker S. A., Klimov V. I. Spectroscopic and magneto-optical signatures of Cu<sup>1+</sup> and Cu<sup>2+</sup> defects in copper indium sulfide quantum dots // *ACS Nano*. – 2020. – T. 14, № 2. – C. 2212-2223.
202. Grandhi G. K., Tomar R., Viswanatha R. Study of surface and bulk electronic structure of II–VI semiconductor nanocrystals using Cu as a nanosensor // *ACS nano*. – 2012. – T. 6, № 11. – C. 9751-9763.
203. Zhang J., Zhang X., Zhang J. Size-dependent time-resolved photoluminescence of colloidal CdSe nanocrystals // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2009. – T. 113, № 22. – C. 9512-9515.
204. Tananaev P., Dorofeev S., Vasil'ev R., Kuznetsova T. Preparation of copper-doped CdSe nanocrystals // *Inorganic Materials*. – 2009. – T. 45, № 4. – C. 347-351.
205. Stouwdam J. W., Janssen R. A. Electroluminescent Cu-doped CdS quantum dots // *Advanced Materials*. – 2009. – T. 21, № 28. – C. 2916-2920.
206. Isarov A. V., Chrysochoos J. Optical and photochemical properties of nonstoichiometric cadmium sulfide nanoparticles: surface modification with copper (II) ions // *Langmuir*. – 1997. – T. 13, № 12. – C. 3142-3149.

207. Siddique Z. A., Yamamoto Y., Ohno T., Nozaki K. Structure-dependent photophysical properties of singlet and triplet metal-to-ligand charge transfer states in copper (I) bis (diimine) compounds // *Inorganic chemistry*. – 2003. – Т. 42, № 20. – С. 6366-6378.
208. Wawilow S., Lewschin W. Die Beziehungen zwischen Fluoreszenz und Phosphoreszenz in festen und flüssigen Medien // *Zeitschrift für Physik*. – 1926. – Т. 35, № 11. – С. 920-936.
209. Handbook of nanostructured materials and nanotechnology, five-volume set. / Nalwa H. S.: Academic Press, 1999. – 3461 с.
210. Brus L. E. Electron–electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state // *The Journal of chemical physics*. – 1984. – Т. 80, № 9. – С. 4403-4409.
211. Григорян Г. Б., Родина А. В., Эфрос А. Л. Экситоны и биэкситоны в квантоворазмерных микрокристаллах полупроводников, диспергированных в диэлектрической стеклянной матрице // *Физика твердого тела*. – 1990. – Т. 32, № 12. – С. 3512-3521.
212. Norris D. J., Sacra A., Murray C., Bawendi M. Measurement of the size dependent hole spectrum in CdSe quantum dots // *Physical Review Letters*. – 1994. – Т. 72, № 16. – С. 2612.
213. Физические основы квантовой электроники. / Клышко Д. Н. – Москва: Наука, 1986. – 296 с.
214. Selden A. Pulse transmission through a saturable absorber // *British Journal of Applied Physics*. – 1967. – Т. 18, № 6. – С. 743.
215. Kharchenko V. A., Rosen M. Auger relaxation processes in semiconductor nanocrystals and quantum wells // *Journal of Luminescence*. – 1996. – Т. 70, № 1-6. – С. 158-169.
216. Dneprovskii V., Efros A. L., Ekimov A., Klimov V., Kudriavtsev I., Novikov M. Time-resolved luminescence of CdSe microcrystals // *Solid State Communications*. – 1990. – Т. 74, № 7. – С. 555-557.
217. Kim J., Kyhm K., Kim S., Yang H.-S. Auger recombination and state filling of resonantly excited ground state in CdSe quantum dots // *Journal of Applied Physics*. – 2007. – Т. 101, № 10. – С. 103108.
218. Дербов В. Эффекты резонансного самовоздействия световых пучков // *Соросовский образовательный журнал*. – 2001. № 8. – С. 91-97.
219. Naoe K., Zimin L. G., Masumoto Y. Persistent spectral hole burning in semiconductor nanocrystals // *Physical review B*. – 1994. – Т. 50, № 24. – С. 18200.
220. Вандышев Ю., Днепроvский В. С. А., Огороков Д., Попова Л., Эфрос А. Л. Нелинейные оптические свойства полупроводниковых микрокристаллов // *Письма в ЖЭТФ*. – 1987. – Т. 46, № 10. – С. 393-396.
221. Empedocles S. A., Bawendi M. G. Quantum-confined stark effect in single CdSe nanocrystallite quantum dots // *Science*. – 1997. – Т. 278, № 5346. – С. 2114-2117.
222. Hache F., Ricard D., Flytzanis C. Quantum-confined Stark effect in very small semiconductor crystallites // *Applied physics letters*. – 1989. – Т. 55, № 15. – С. 1504-1506.
223. Colvin V., Alivisatos A. CdSe nanocrystals with a dipole moment in the first excited state // *The Journal of chemical physics*. – 1992. – Т. 97, № 1. – С. 730-733.
224. Krauss T. D., Brus L. E. Charge, polarizability, and photoionization of single semiconductor nanocrystals // *Physical Review Letters*. – 1999. – Т. 83, № 23. – С. 4840.
225. Klimov V. I., McBranch D. W. Auger-process-induced charge separation in semiconductor nanocrystals // *Physical Review B*. – 1997. – Т. 55, № 19. – С. 13173.
226. Yu. V. Vandyshev, V. S. Dneprovskii, Klimov V. I. Nonlinear-transmission dynamics and nonlinear susceptibilities of semiconducting microcrystals (quantum dots) // *ЖЭТФ*. – 1992. – Т. 74, № 1. – С. 144-150.
227. Seufert J., Obert M., Scheibner M., Gippius N., Bacher G., Forchel A., Passow T., Leonardi K., Hommel D. Stark effect and polarizability in a single CdSe/ZnSe quantum dot // *Applied Physics Letters*. – 2001. – Т. 79, № 7. – С. 1033-1035.
228. Pokutnyi S., Jacak L., Misiewicz J., Salejda W., Zegrya G. Stark effect in semiconductor quantum dots // *Journal of Applied Physics*. – 2004. – Т. 96, № 2. – С. 1115-1119.



229. Miller D. A., Chemla D., Damen T., Gossard A., Wiegmann W., Wood T., Burrus C. Electric field dependence of optical absorption near the band gap of quantum-well structures // *Physical Review B*. – 1985. – Т. 32, № 2. – С. 1043.
230. Califano M., Franceschetti A., Zunger A. Temperature dependence of excitonic radiative decay in CdSe quantum dots: the role of surface hole traps // *Nano Letters*. – 2005. – Т. 5, № 12. – С. 2360-2364.
231. Кручинин С., Федоров А. Спектроскопия выжигания долгоживущих провалов в системе квантовые точки–матрица: квантово-размерный эффект Штарка и электропоглощение // *Физика твердого тела*. – 2007. – Т. 49, № 5. – С. 917-924.
232. Hilinski E. F., Lucas P. A., Wang Y. A picosecond bleaching study of quantum-confined cadmium sulfide microcrystallites in a polymer film // *The Journal of chemical physics*. – 1988. – Т. 89, № 6. – С. 3435-3441.
233. Masumoto Y., Kawazoe T., Yamamoto T. Observation of persistent spectral hole burning in CuBr quantum dots // *Physical review B*. – 1995. – Т. 52, № 7. – С. 4688.
234. Bawendi M., Wilson W., Rothberg L., Carroll P., Jedju T. M., Steigerwald M., Brus L. Electronic structure and photoexcited-carrier dynamics in nanometer-size CdSe clusters // *Physical Review Letters*. – 1990. – Т. 65, № 13. – С. 1623.
235. Wang L.-W., Zunger A. Local-density-derived semiempirical pseudopotentials // *Physical Review B*. – 1995. – Т. 51, № 24. – С. 17398.
236. O'neil M., Marohn J., McLendon G. Dynamics of electron-hole pair recombination in semiconductor clusters // *Journal of Physical Chemistry*. – 1990. – Т. 94, № 10. – С. 4356-4363.
237. Roussignol P., Ricard D., Lukasik J., Flytzanis C. New results on optical phase conjugation in semiconductor-doped glasses // *JOSA B*. – 1987. – Т. 4, № 1. – С. 5-13.
238. Nanocrystal quantum dots. / Klimov V. I.: CRC press, 2017. – 485 с.
239. Schmitt-Rink S., Chemla D., Miller D. Theory of transient excitonic optical nonlinearities in semiconductor quantum-well structures // *Physical Review B*. – 1985. – Т. 32, № 10. – С. 6601.
240. Knox W., Fork R., Downer M., Miller D., Chemla D., Shank C., Gossard A., Wiegmann W. Femtosecond dynamics of resonantly excited excitons in room-temperature GaAs quantum wells // *Physical review letters*. – 1985. – Т. 54, № 12. – С. 1306.
241. Miller D., Chemla D., Eilenberger D., Smith P., Gossard A., Tsang W. Large room-temperature optical nonlinearity in GaAs/Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>As multiple quantum well structures // *Applied Physics Letters*. – 1982. – Т. 41, № 8. – С. 679-681.
242. Morgan J., Natarajan L. Picosecond transient grating study of charge carrier dynamics in colloidal cadmium sulfide // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1989. – Т. 93, № 1. – С. 5-7.
243. Jarašiūnas K., Vaitkus J. Investigation of non-equilibrium processes in semiconductors by the method of transient holograms // *physica status solidi (a)*. – 1977. – Т. 44, № 2. – С. 793-800.
244. Борщ А., Бродин М., Овчар В., Одулов С., Соскин М. С. Динамические голографические решетки в сульфиде кадмия // *Письма в ЖЭТФ*. – 1973. – Т. 18. – С. 679-682.
245. Dean D., Collins R. Transient phase gratings in ZnO induced by two-photon absorption // *Journal of Applied Physics*. – 1973. – Т. 44, № 12. – С. 5455-5457.
246. Osada N., Oshima T., Kuwahara S., Toyoda T., Shen Q., Katayama K. Photoexcited carrier dynamics of double-layered CdS/CdSe quantum dot sensitized solar cells measured by heterodyne transient grating and transient absorption methods // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2014. – Т. 16, № 12. – С. 5774-5778.
247. Shen Q., Katayama K., Sawada T., Toyoda T. Characterization of electron transfer from CdSe quantum dots to nanostructured TiO<sub>2</sub> electrode using a near-field heterodyne transient grating technique // *Thin Solid Films*. – 2008. – Т. 516, № 17. – С. 5927-5930.
248. Eichler H., Salje G., Stahl H. Thermal diffusion measurements using spatially periodic temperature distributions induced by laser light // *Journal of Applied Physics*. – 1973. – Т. 44, № 12. – С. 5383-5388.

249. Scholes G. D., Kim J., Wong C. Y. Exciton spin relaxation in quantum dots measured using ultrafast transient polarization grating spectroscopy // *Physical Review B*. – 2006. – Т. 73, № 19. – С. 195325.
250. Huxter V. M., Kim J., Lo S. S., Lee A., Nair P. S., Scholes G. D. Spin relaxation in zinc blende and wurtzite CdSe quantum dots // *Chemical Physics Letters*. – 2010. – Т. 491, № 4-6. – С. 187-192.
251. Masia F., Accanto N., Langbein W., Borri P. Spin-flip limited exciton dephasing in CdSe/ZnS colloidal quantum dots // *Physical Review Letters*. – 2012. – Т. 108, № 8. – С. 087401.
252. Cheng G.-L., Zhong W.-X., Chen A.-X. Phonon induced phase grating in quantum dot system // *Optics Express*. – 2015. – Т. 23, № 8. – С. 9870-9880.
253. Gerritsen H. J. Nonlinear effects in image formation // *Applied Physics Letters*. – 1967. – Т. 10, № 9. – С. 239-241.
254. Gerritsen H. J., Jepsen M. L., Faria C. C. Transmission diffraction gratings composed of one material with anomalous dispersion in the visible region // *Applied Optics*. – 1988. – Т. 27, № 13. – С. 2781-2785.
255. Kukhtarev N., Semenets T. Self-diffraction of light by excitons // *Soviet Journal of Quantum Electronics*. – 1979. – Т. 9, № 9. – С. 1114.
256. Методы нелинейной оптики в спектроскопии рассеяния света: активная спектроскопия рассеяния света. / Ахманов С. А., Коротеев Н. И.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1981. – 548 с.
257. Smirl A. L., Moss S. C., Lindle J. R. Picosecond dynamics of high-density laser-induced transient plasma gratings in germanium // *Physical Review B*. – 1982. – Т. 25, № 4. – С. 2645.
258. Jarašiūnas K., Vaitkus J. Properties of a laser induced phase grating in CdSe // *physica status solidi (a)*. – 1974. – Т. 23, № 1. – С. K19-K21.
259. Danileiko Y. K., Gorshkov V., Lebedeva T., Nesterov D. Dynamics of the diffraction efficiency of light-induced gratings // *JOSA B*. – 1989. – Т. 6, № 3. – С. 364-372.
260. Rajesh R. J., Bisht P. B. Theoretical and experimental studies on laser-induced transient gratings in laser dyes // *Journal of luminescence*. – 2002. – Т. 99, № 3. – С. 301-309.
261. Gediminas J. P., Juozas Light-Induced Transient Gratings in Semiconductors: A Nondestructive Optical Technique for the Characterization of Materials for Electronics // *Physics of Advanced Materials Winter School –2008*.
262. Eichler H., Massmann F., Biselli E., Richter K., Glotz M., Konetzke L., Yang. Laser-induced free-carrier and temperature gratings in silicon // *Physical Review B*. – 1987. – Т. 36, № 6. – С. 3247.
263. Kalt H., Lyssenko V., Renner R., Klingshirn C. Laser-induced gratings and wave mixing in large-gap semiconductors // *JOSA B*. – 1985. – Т. 2, № 7. – С. 1188-1196.
264. Woerdman J., Bölger B. Diffraction of light by a laser induced grating in Si // *Physics Letters A*. – 1969. – Т. 30, № 3. – С. 164-165.
265. Horan P., Blau W. Optical nonlinearity of a proposed quantum-confined semiconductor colloid // *The Journal of chemical physics*. – 1990. – Т. 92, № 7. – С. 4139-4144.
266. Винецкий В., Кухтарев Н., Одулов С. Г., Соскин М. С. Динамическая самодифракция когерентных световых пучков // *Успехи физических наук*. – 1979. – Т. 129, № 9. – С. 113-137.
267. Maruani A., Chemla D. Active nonlinear spectroscopy of biexcitons in semiconductors: propagation effects and Fano interferences // *Physical Review B*. – 1981. – Т. 23, № 2. – С. 841.
268. Yablonovitch E. Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics // *Physical Review Letters*. – 1987. – Т. 58, № 20. – С. 2059.
269. John S. Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices // *Physical Review Letters*. – 1987. – Т. 58, № 23. – С. 2486.
270. Amos R., Rarity J., Tapster P., Shepherd T., Kitson S. Fabrication of large-area face-centered-cubic hard-sphere colloidal crystals by shear alignment // *Physical Review E*. – 2000. – Т. 61, № 3. – С. 2929.
271. Campbell M., Sharp D., Harrison M., Denning R., Turberfield A. Fabrication of photonic crystals for the visible spectrum by holographic lithography // *Nature*. – 2000. – Т. 404, № 6773. – С. 53-56.

272. Cai L., Yang X., Wang Y. All fourteen Bravais lattices can be formed by interference of four noncoplanar beams // *Optics Letters*. – 2002. – T. 27, № 11. – C. 900-902.
273. Kondo T., Juodkakis S., Mizeikis V., Misawa H., Matsuo S. Holographic lithography of periodic two-and three-dimensional microstructures in photoresist SU-8 // *Optics Express*. – 2006. – T. 14, № 17. – C. 7943-7953.
274. Chan L. L., Cunningham B. T., Li P. Y., Puff D. Self-referenced assay method for photonic crystal biosensors: Application to small molecule analytes // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2007. – T. 120, № 2. – C. 392-398.
275. Skivesen N., Têtu A., Kristensen M., Kjems J., Frandsen L. H., Borel P. I. Photonic-crystal waveguide biosensor // *Optics Express*. – 2007. – T. 15, № 6. – C. 3169-3176.
276. Arsenault A. C., Puzzo D. P., Manners I., Ozin G. A. Photonic-crystal full-colour displays // *Nature Photonics*. – 2007. – T. 1, № 8. – C. 468-472.
277. Erickson D., Rockwood T., Emery T., Scherer A., Psaltis D. Nanofluidic tuning of photonic crystal circuits // *Optics Letters*. – 2006. – T. 31, № 1. – C. 59-61.
278. Park H.-G., Kim S.-H., Kwon S.-H., Ju Y.-G., Yang J.-K., Baek J.-H., Kim S.-B., Lee Y.-H. Electrically driven single-cell photonic crystal laser // *Science*. – 2004. – T. 305, № 5689. – C. 1444-1447.
279. Almeida V. R., Barrios C. A., Panepucci R. R., Lipson M. All-optical control of light on a silicon chip // *Nature*. – 2004. – T. 431, № 7012. – C. 1081-1084.
280. Yanik M. F., Altug H., Vuckovic J., Fan S. Submicrometer all-optical digital memory and integration of nanoscale photonic devices without isolators // *Journal of Lightwave Technology*. – 2004. – T. 22, № 10. – C. 2316.
281. Notomi M., Mitsugi S. Wavelength conversion via dynamic refractive index tuning of a cavity // *Physical Review A*. – 2006. – T. 73, № 5. – C. 051803.
282. Nocentini S., Martella D., Parmeggiani C., Zanotto S., Wiersma D. S. Structured optical materials controlled by light // *Advanced Optical Materials*. – 2018. – T. 6, № 15. – C. 1800167.
283. Cho H., Han S., Kwon J., Jung J., Kim H.-J., Kim H., Eom H., Hong S., Ko S. H. Self-assembled stretchable photonic crystal for a tunable color filter // *Optics Letters*. – 2018. – T. 43, № 15. – C. 3501-3504.
284. Fuhrmann D. A., Thon S. M., Kim H., Bouwmeester D., Petroff P. M., Wixforth A., Krenner H. J. Dynamic modulation of photonic crystal nanocavities using gigahertz acoustic phonons // *Nature Photonics*. – 2011. – T. 5, № 10. – C. 605-609.
285. Miao R., Zhang Y., Tang Y., You J., Zhang Y., Shi L., Jiang T. Photoluminescence enhancement and ultrafast relaxation dynamics in a low-dimensional heterostructure: effect of plasmon–exciton coupling // *Optics Letters*. – 2018. – T. 43, № 24. – C. 6093-6096.
286. Lodahl P., Floris van Driel A., Nikolaev I. S., Irman A., Overgaag K., Vanmaekelbergh D., Vos W. L. Controlling the dynamics of spontaneous emission from quantum dots by photonic crystals // *Nature*. – 2004. – T. 430, № 7000. – C. 654-657.
287. Kress A., Hofbauer F., Reinelt N., Krenner H. J., Meyer R., Boehm G., Finley J. J. Manipulation of the spontaneous emission dynamics of quantum dots in two-dimensional photonic crystals // *Physical Review B*. – 2005. – T. 71. – C. 241304.
288. Wang W., Yang X., Luk T. S., Gao J. Enhanced quantum dots spontaneous emission with metamaterial perfect absorbers // *Applied Physics Letters*. – 2019. – T. 114, № 2. – C. 021103.
289. Gao J., Combrie S., Liang B., Schmitteckert P., Lehoucq G., Xavier S., Xu X., Busch K., Huffaker D. L., de Rossi A., Wong C. W. Strongly coupled slow-light polaritons in one-dimensional disordered localized states // *Scientific Reports*. – 2013. – T. 3. – C. 1994.
290. Paternó G. M., Iseppon C., D'Altri A., Fasanotti C., Merati G., Randi M., Desii A., Pogna E. A. A., Viola D., Cerullo G., Scotognella F., Kriegel I. Solution processable and optically switchable 1D photonic structures // *Scientific Reports*. – 2018. – T. 8. – C. 3517.
291. Englund D., Majumdar A., Bajcsy M., Faraon A., Petroff P. M., Vukobratovic J. Ultrafast photon-photon interaction in a strongly coupled quantum dot-cavity system // *Physical Review Letters*. – 2012. – T. 108 9. – C. 093604.

292. Sakellari I., Kabouraki E. A., Karanikolopoulos D., Droulias S., Farsari M., Loukakos P. A., Vamvakaki M., Gray D. Quantum dot based 3D printed woodpile photonic crystals tuned for the visible // *Nanoscale Advances*. – 2019. – T. 1. – C. 3413-3423.
293. Ambrozevich S., Gorelik V., Dirin D., Vasil'ev R., Vitukhnovsky A., Voinov Y. Optical properties of 3D photonic crystals filled with CdSe/CdS quantum dots // *Journal of Russian Laser Research*. – 2009. – T. 30, № 4. – C. 384-391.
294. Joannopoulos J. D., Villeneuve P. R., Fan S. Photonic crystals: putting a new twist on light // *Nature*. – 1997. – T. 386, № 6621. – C. 143-149.
295. Wijnhoven J. E., Vos W. L. Preparation of photonic crystals made of air spheres in titania // *Science*. – 1998. – T. 281, № 5378. – C. 802-804.
296. Blanco A., Chomski E., Grabtchak S., Ibisate M., John S., Leonard S. W., Lopez C., Meseguer F., Miguez H., Mondia J. P. Large-scale synthesis of a silicon photonic crystal with a complete three-dimensional bandgap near 1.5 micrometres // *Nature*. – 2000. – T. 405, № 6785. – C. 437-440.
297. Gao J., McMillan J., Wong C. W. Nanophotonics: Remote On-Chip Coupling // *Nature Photonics*. – 2012. – T. 6. – C. 7-8.
298. Tanabe T., Notomi M., Kuramochi E., Shinya A., Taniyama H. Trapping and delaying photons for one nanosecond in an ultrasmall high-Q photonic-crystal nanocavity // *Nature Photonics*. – 2007. – T. 1. – C. 49-52.
299. Dai X., Zhang Z., Jin Y., Niu Y., Cao H., Liang X., Chen L., Wang J., Peng X. Solution-processed, high-performance light-emitting diodes based on quantum dots // *Nature*. – 2014. – T. 515, № 7525. – C. 96-99.
300. Mashford B. S., Stevenson M., Popovic Z., Hamilton C., Zhou Z., Breen C., Steckel J., Bulovic V., Bawendi M., Coe-Sullivan S. High-efficiency quantum-dot light-emitting devices with enhanced charge injection // *Nature Photonics*. – 2013. – T. 7, № 5. – C. 407-412.
301. Castelli A., Meinardi F., Pasini M., Galeotti F., Pinchetti V., Lorenzon M., Manna L., Moreels I., Giovanella U., Brovelli S. High-efficiency all-solution-processed light-emitting diodes based on anisotropic colloidal heterostructures with polar polymer injecting layers // *Nano Letters*. – 2015. – T. 15, № 8. – C. 5455-5464.
302. Giovanella U., Pasini M., Lorenzon M., Galeotti F., Lucchi C., Meinardi F., Luzzati S., Dubertret B., Brovelli S. Efficient solution-processed nanoplatelet-based light-emitting diodes with high operational stability in air // *Nano Letters*. – 2018. – T. 18, № 6. – C. 3441-3448.
303. Carey G. H., Abdelhady A. L., Ning Z., Thon S. M., Bakr O. M., Sargent E. H. Colloidal quantum dot solar cells // *Chemical Reviews*. – 2015. – T. 115, № 23. – C. 12732-12763.
304. Meinardi F., Ehrenberg S., Dharmo L., Carulli F., Mauri M., Bruni F., Simonutti R., Kortshagen U., Brovelli S. Highly efficient luminescent solar concentrators based on earth-abundant indirect-bandgap silicon quantum dots // *Nature Photonics*. – 2017. – T. 11, № 3. – C. 177-185.
305. Klimov V. I. Mechanisms for photogeneration and recombination of multiexcitons in semiconductor nanocrystals: Implications for lasing and solar energy conversion // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2006. – T. 110, № 34. – C. 16827-16845.
306. Wu K., Li H., Klimov V. I. Tandem luminescent solar concentrators based on engineered quantum dots // *Nature Photonics*. – 2018. – T. 12, № 2. – C. 105-110.
307. Meinardi F., Colombo A., Velizhanin K. A., Simonutti R., Lorenzon M., Beverina L., Viswanatha R., Klimov V. I., Brovelli S. Large-area luminescent solar concentrators based on 'Stokes-shift-engineered' nanocrystals in a mass-polymerized PMMA matrix // *Nature Photonics*. – 2014. – T. 8, № 5. – C. 392-399.
308. Debije M. G., Verbunt P. P. Thirty years of luminescent solar concentrator research: solar energy for the built environment // *Advanced Energy Materials*. – 2012. – T. 2, № 1. – C. 12-35.
309. García de Arquer F. P., Armin A., Meredith P., Sargent E. H. Solution-processed semiconductors for next-generation photodetectors // *Nature Reviews Materials*. – 2017. – T. 2, № 3. – C. 1-17.
310. Pandey A., Brovelli S., Viswanatha R., Li L., Pietryga J., Klimov V., Crooker S. Long-lived photoinduced magnetization in copper-doped ZnSe–CdSe core–shell nanocrystals // *Nature Nanotechnology*. – 2012. – T. 7, № 12. – C. 792-797.

311. Fainblat R., Barrows C. J., Hopmann E., Siebeneicher S., Vlaskin V. A., Gamelin D. R., Bacher G. Giant excitonic exchange splittings at zero field in single colloidal CdSe quantum dots doped with individual Mn<sup>2+</sup> impurities // *Nano Letters*. – 2016. – T. 16, № 10. – C. 6371-6377.
312. Capitani C., Pinchetti V., Gariano G., Santiago-González B., Santambrogio C., Campione M., Prato M., Brescia R., Camellini A., Bellato F. Quantized electronic doping towards atomically controlled “charge-engineered” semiconductor nanocrystals // *Nano Letters*. – 2019. – T. 19, № 2. – C. 1307-1317.
313. Pinchetti V., Di Q., Lorenzon M., Camellini A., Fasoli M., Zavelani-Rossi M., Meinardi F., Zhang J., Crooker S. A., Brovelli S. Excitonic pathway to photoinduced magnetism in colloidal nanocrystals with nonmagnetic dopants // *Nature Nanotechnology*. – 2018. – T. 13, № 2. – C. 145-151.
314. Alivisatos A. P., Gu W., Larabell C. Quantum dots as cellular probes // *Annu. Rev. Biomed. Eng.* – 2005. – T. 7. – C. 55-76.
315. Kairdolf B. A., Smith A. M., Stokes T. H., Wang M. D., Young A. N., Nie S. Semiconductor quantum dots for bioimaging and biodiagnostic applications // *Annual Review of Analytical Chemistry*. – 2013. – T. 6. – C. 143-162.
316. Dubertret B., Skourides P., Norris D. J., Noireaux V., Brivanlou A. H., Libchaber A. In vivo imaging of quantum dots encapsulated in phospholipid micelles // *Science*. – 2002. – T. 298, № 5599. – C. 1759-1762.
317. Lorenzon M., Pinchetti V., Bruni F., Bae W. K., Meinardi F., Klimov V. I., Brovelli S. Single-particle ratiometric pressure sensing based on “double-sensor” colloidal nanocrystals // *Nano Letters*. – 2017. – T. 17, № 2. – C. 1071-1081.
318. Wegner K. D., Hildebrandt N. Quantum dots: bright and versatile in vitro and in vivo fluorescence imaging biosensors // *Chemical Society Reviews*. – 2015. – T. 44, № 14. – C. 4792-4834.
319. Mahler B., Spinicelli P., Buil S., Quelin X., Hermier J.-P., Dubertret B. Towards non-blinking colloidal quantum dots // *Nature Materials*. – 2008. – T. 7, № 8. – C. 659-664.
320. Chen Y., Vela J., Htoon H., Casson J. L., Werder D. J., Bussian D. A., Klimov V. I., Hollingsworth J. A. “Giant” multishell CdSe nanocrystal quantum dots with suppressed blinking // *Journal of the American Chemical Society*. – 2008. – T. 130, № 15. – C. 5026-5027.
321. Lim J., Park Y.-S., Klimov V. I. Optical gain in colloidal quantum dots achieved with direct-current electrical pumping // *Nature Materials*. – 2018. – T. 17, № 1. – C. 42-49.
322. Soni U., Pal A., Singh S., Mittal M., Yadav S., Elangovan R., Sapra S. Simultaneous type-I/type-II emission from CdSe/CdS/ZnSe nano-heterostructures // *ACS Nano*. – 2014. – T. 8, № 1. – C. 113-123.
323. Liu S., Borys N. J., Sapra S., Eychmüller A., Lupton J. M. Localization and Dynamics of Long-Lived Excitations in Colloidal Semiconductor Nanocrystals with Dual Quantum Confinement // *ChemPhysChem*. – 2015. – T. 16, № 8. – C. 1663-1669.
324. Battaglia D., Blackman B., Peng X. Coupled and decoupled dual quantum systems in one semiconductor nanocrystal // *Journal of the American Chemical Society*. – 2005. – T. 127, № 31. – C. 10889-10897.
325. Sapra S., Mayilo S., Klar T. A., Rogach A. L., Feldmann J. Bright white-light emission from semiconductor nanocrystals: by chance and by design // *Advanced Materials*. – 2007. – T. 19, № 4. – C. 569-572.
326. Zhao H., Sirigu G., Parisini A., Camellini A., Nicotra G., Rosei F., Morandi V., Zavelani-Rossi M., Vomiero A. Dual emission in asymmetric “giant” PbS/CdS/CdS core/shell/shell quantum dots // *Nanoscale*. – 2016. – T. 8, № 7. – C. 4217-4226.
327. Ledentsov N., Ustinov V., Egorov A. Y., Zhukov A., Maksimov M., Tabatadze I., Kop'ev P. Optical properties of heterostructures with InGaAs-GaAs quantum clusters // *Semiconductors*. – 1994. – T. 28, № 8. – C. 832-834.

328. Kirstaedter N., Ledentsov N., Grundmann M., Bimberg D., Ustinov V., Ruvimov S., Maximov M., Kop'ev P. S., Alferov Z. I., Richter U. Low threshold, large T/sub o/injection laser emission from (InGa) As quantum dots // *Electronics Letters*. – 1994. – T. 30, № 17. – C. 1416-1417.
329. Gindele F., Westphäling R., Woggon U., Spanhel L., Ptatschek V. Optical gain and high quantum efficiency of matrix-free, closely packed CdSe quantum dots // *Applied Physics Letters*. – 1997. – T. 71, № 15. – C. 2181-2183.
330. Dang C., Lee J., Breen C., Steckel J. S., Coe-Sullivan S., Nurmikko A. Red, green and blue lasing enabled by single-exciton gain in colloidal quantum dot films // *Nature Nanotechnology*. – 2012. – T. 7, № 5. – C. 335-339.
331. Grivas C., Li C., Andreakou P., Wang P., Ding M., Brambilla G., Manna L., Lagoudakis P. Single-mode tunable laser emission in the single-exciton regime from colloidal nanocrystals // *Nature Communications*. – 2013. – T. 4, № 1. – C. 1-9.
332. Gollner C., Ziegler J., Protesescu L., Dirin D. N., Lechner R. T., Fritz-Popovski G., Sytnyk M., Yakunin S., Rotter S., Yousefi Amin A. A. Random lasing with systematic threshold behavior in films of CdSe/CdS core/thick-shell colloidal quantum dots // *ACS Nano*. – 2015. – T. 9, № 10. – C. 9792-9801.
333. Gao S., Zhang C., Liu Y., Su H., Wei L., Huang T., Dellas N., Shang S., Mohney S. E., Wang J. Lasing from colloidal InP/ZnS quantum dots // *Optics Express*. – 2011. – T. 19, № 6. – C. 5528-5535.
334. Klimov V. I., Ivanov S. A., Nanda J., Achermann M., Bezel I., McGuire J. A., Piryatinski A. Single-exciton optical gain in semiconductor nanocrystals // *Nature*. – 2007. – T. 447, № 7143. – C. 441-446.
335. Lim J., Jun S., Jang E., Baik H., Kim H., Cho J. Preparation of highly luminescent nanocrystals and their application to light-emitting diodes // *Advanced Materials*. – 2007. – T. 19, № 15. – C. 1927-1932.
336. Xie R., Kolb U., Li J., Basché T., Mews A. Synthesis and characterization of highly luminescent CdSe– core CdS/Zn<sub>0.5</sub>Cd<sub>0.5</sub>S/ZnS multishell nanocrystals // *Journal of the American Chemical Society*. – 2005. – T. 127, № 20. – C. 7480-7488.
337. Kim T.-H., Cho K.-S., Lee E. K., Lee S. J., Chae J., Kim J. W., Kim D. H., Kwon J.-Y., Amaratunga G., Lee S. Y. Full-colour quantum dot displays fabricated by transfer printing // *Nature Photonics*. – 2011. – T. 5, № 3. – C. 176-182.
338. Bae W. K., Kwak J., Lim J., Lee D., Nam M. K., Char K., Lee C., Lee S. Multicolored light-emitting diodes based on all-quantum-dot multilayer films using layer-by-layer assembly method // *Nano Letters*. – 2010. – T. 10, № 7. – C. 2368-2373.
339. Cho K.-S., Lee E. K., Joo W.-J., Jang E., Kim T.-H., Lee S. J., Kwon S.-J., Han J. Y., Kim B.-K., Choi B. L. High-performance crosslinked colloidal quantum-dot light-emitting diodes // *Nature Photonics*. – 2009. – T. 3, № 6. – C. 341-345.
340. Pal B. N., Ghosh Y., Brovelli S., Laocharoensuk R., Klimov V. I., Hollingsworth J. A., Htoon H. 'Giant' CdSe/CdS core/shell nanocrystal quantum dots as efficient electroluminescent materials: strong influence of shell thickness on light-emitting diode performance // *Nano Letters*. – 2012. – T. 12, № 1. – C. 331-336.
341. Rogach A. L., Gaponik N., Lupton J. M., Bertoni C., Gallardo D. E., Dunn S., Li Pira N., Paderi M., Repetto P., Romanov S. G. Light-emitting diodes with semiconductor nanocrystals // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2008. – T. 47, № 35. – C. 6538-6549.
342. Wood V., Bulović V. Colloidal quantum dot light-emitting devices // *Nano Reviews*. – 2010. – T. 1, № 1. – C. 5202.
343. Dai Q., Duty C. E., Hu M. Z. Semiconductor-Nanocrystals-Based White Light-Emitting Diodes // *Small*. – 2010. – T. 6, № 15. – C. 1577-1588.
344. Meinardi F., McDaniel H., Carulli F., Colombo A., Velizhanin K. A., Makarov N. S., Simonutti R., Klimov V. I., Brovelli S. Highly efficient large-area colourless luminescent solar concentrators using heavy-metal-free colloidal quantum dots // *Nature Nanotechnology*. – 2015. – T. 10, № 10. – C. 878-885.

345. Purcell-Milton F., Gun'ko Y. K. Quantum dots for luminescent solar concentrators // *Journal of Materials Chemistry*. – 2012. – T. 22, № 33. – C. 16687-16697.
346. Huynh W. U., Dittmer J. J., Alivisatos A. P. Hybrid nanorod-polymer solar cells // *Science*. – 2002. – T. 295, № 5564. – C. 2425-2427.
347. Hyldahl M. G., Bailey S. T., Wittmershaus B. P. Photo-stability and performance of CdSe/ZnS quantum dots in luminescent solar concentrators // *Solar Energy*. – 2009. – T. 83, № 4. – C. 566-573.
348. Knowles K. E., Kilburn T. B., Alzate D. G., McDowall S., Gamelin D. R. Bright CuInS<sub>2</sub>/CdS nanocrystal phosphors for high-gain full-spectrum luminescent solar concentrators // *Chemical Communications*. – 2015. – T. 51, № 44. – C. 9129-9132.
349. Shcherbatyuk G., Inman R., Wang C., Winston R., Ghosh S. Viability of using near infrared PbS quantum dots as active materials in luminescent solar concentrators // *Applied Physics Letters*. – 2010. – T. 96, № 19. – C. 191901.
350. Medintz I. L., Uyeda H. T., Goldman E. R., Mattoussi H. Quantum dot bioconjugates for imaging, labelling and sensing // *Nature Materials*. – 2005. – T. 4, № 6. – C. 435-446.
351. Pradhan N., Battaglia D. M., Liu Y., Peng X. Efficient, stable, small, and water-soluble doped ZnSe nanocrystal emitters as non-cadmium biomedical labels // *Nano Letters*. – 2007. – T. 7, № 2. – C. 312-317.
352. Chan W. C., Nie S. Quantum dot bioconjugates for ultrasensitive nonisotopic detection // *Science*. – 1998. – T. 281, № 5385. – C. 2016-2018.
353. Michalet X., Pinaud F. F., Bentolila L. A., Tsay J. M., Doose S., Li J. J., Sundaresan G., Wu A., Gambhir S., Weiss S. Quantum dots for live cells, in vivo imaging, and diagnostics // *Science*. – 2005. – T. 307, № 5709. – C. 538-544.
354. Larson D. R., Zipfel W. R., Williams R. M., Clark S. W., Bruchez M. P., Wise F. W., Webb W. W. Water-soluble quantum dots for multiphoton fluorescence imaging in vivo // *Science*. – 2003. – T. 300, № 5624. – C. 1434-1436.
355. Gao X., Cui Y., Levenson R. M., Chung L. W., Nie S. In vivo cancer targeting and imaging with semiconductor quantum dots // *Nature Biotechnology*. – 2004. – T. 22, № 8. – C. 969-976.
356. Chen Z., Nadal B., Mahler B., Aubin H., Dubertret B. Quasi-2D colloidal semiconductor nanoplatelets for narrow electroluminescence // *Advanced Functional Materials*. – 2014. – T. 24, № 3. – C. 295-302.
357. Liu B., Altintas Y., Wang L., Shendre S., Sharma M., Sun H., Mutlugun E., Demir H. V. Record High External Quantum Efficiency of 19.2% Achieved in Light-Emitting Diodes of Colloidal Quantum Wells Enabled by Hot-Injection Shell Growth // *Advanced Materials*. – 2020. – T. 32, № 8. – C. 1905824.
358. Kelestemur Y., Shynkarenko Y., Anni M., Yakunin S., De Giorgi M. L., Kovalenko M. V. Colloidal CdSe Quantum Wells with Graded Shell Composition for Low-Threshold Amplified Spontaneous Emission and Highly Efficient Electroluminescence // *ACS Nano*. – 2019. – T. 13, № 12. – C. 13899-13909.
359. Liu B., Delikanli S., Gao Y., Dede D., Gungor K., Demir H. V. Nanocrystal light-emitting diodes based on type II nanoplatelets // *Nano Energy*. – 2018. – T. 47. – C. 115-122.
360. Shendre S., Delikanli S., Li M., Dede D., Pan Z., Ha S. T., Fu Y. H., Hernández-Martínez P. L., Yu J., Erdem O. Ultrahigh-efficiency aqueous flat nanocrystals of CdSe/CdS@Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S colloidal core/crown@alloyed-shell quantum wells // *Nanoscale*. – 2019. – T. 11, № 1. – C. 301-310.
361. Altintas Y., Quliyeva U., Gungor K., Erdem O., Kelestemur Y., Mutlugun E., Kovalenko M. V., Demir H. V. Highly Stable, Near-Unity Efficiency Atomically Flat Semiconductor Nanocrystals of CdSe/ZnS Hetero-Nanoplatelets Enabled by ZnS-Shell Hot-Injection Growth // *Small*. – 2019. – T. 15, № 8. – C. 1804854.
362. Sharma M., Delikanli S., Demir H. V. Two-dimensional CdSe-based nanoplatelets: their heterostructures, doping, photophysical properties, and applications // *Proceedings of the IEEE*. – 2019. – T. 108, № 5. – C. 655-675.

363. Zhang F., Wang S., Wang L., Lin Q., Shen H., Cao W., Yang C., Wang H., Yu L., Du Z. Super color purity green quantum dot light-emitting diodes fabricated by using CdSe/CdS nanoplatelets // *Nanoscale*. – 2016. – Т. 8, № 24. – С. 12182-12188.
364. Fan F., Kanjanaboos P., Saravanapavanantham M., Beauregard E., Ingram G., Yassitepe E., Adachi M. M., Voznyy O., Johnston A. K., Walters G. Colloidal CdSe<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub> Nanoplatelets with Narrow and Continuously-Tunable Electroluminescence // *Nano Letters*. – 2015. – Т. 15, № 7. – С. 4611-4615.
365. Vitukhnovsky A., Lebedev V., Selyukov A., Vashchenko A., Vasiliev R., Sokolikova M. Electroluminescence from colloidal semiconductor CdSe nanoplatelets in hybrid organic-inorganic light emitting diode // *Chemical Physics Letters*. – 2015. – Т. 619. – С. 185-188.
366. Wen Z., Zhang C., Zhou Z., Xu B., Wang K., Teo K. L., Sun X. W. Ultrapure green light-emitting diodes based on CdSe/CdS core/crown nanoplatelets // *IEEE Journal of Quantum Electronics*. – 2019. – Т. 56, № 1. – С. 1-6.
367. Ващенко А. А., Витухновский А. Г., Лебедев В. С., Селюков А. С., Васильев Р. Б., Соколик М. С. Органический светоизлучающий диод на основе плоского слоя полупроводниковых нанопластинок CdSe в качестве эмиттера // *Письма в ЖЭТФ*. – 2014. – Т. 100, № 2. – С. 94-98.
368. Liu B., Sharma M., Yu J., Shendre S., Hettiarachchi C., Sharma A., Yeltik A., Wang L., Sun H., Dang C. Light-emitting diodes with cu-doped colloidal quantum wells: from ultrapure green, tunable dual-emission to white light // *Small*. – 2019. – Т. 15, № 38. – С. 1901983.
369. Di Giacomo A., Rodà C., Khan A. H., Moreels I. Colloidal synthesis of laterally confined blue-emitting 3.5 monolayer CdSe nanoplatelets // *Chemistry of Materials*. – 2020. – Т. 32, № 21. – С. 9260-9267.
370. Guzelturk B., Kelestemur Y., Olutas M., Delikanli S., Demir H. V. Amplified spontaneous emission and lasing in colloidal nanoplatelets // *ACS Nano*. – 2014. – Т. 8, № 7. – С. 6599-6605.
371. Kelestemur Y., Dede D., Gungor K., Usanmaz C. F., Erdem O., Demir H. V. Alloyed Heterostructures of CdSe<sub>x</sub>S<sub>1-x</sub> Nanoplatelets with Highly Tunable Optical Gain Performance // *Chemistry of Materials*. – 2017. – Т. 29, № 11. – С. 4857-4865.
372. Guzelturk B., Kelestemur Y., Olutas M., Li Q., Lian T., Demir H. V. High-efficiency optical gain in type-II semiconductor nanocrystals of alloyed colloidal quantum wells // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2017. – Т. 8, № 21. – С. 5317-5324.
373. Dede D., Taghipour N., Quliyeva U., Sak M., Kelestemur Y., Gungor K., Demir H. V. Highly stable multicrown heterostructures of type-II nanoplatelets for ultralow threshold optical gain // *Chemistry of Materials*. – 2019. – Т. 31, № 5. – С. 1818-1826.
374. Zhang L., Yang H., Yu B., Tang Y., Zhang C., Wang X., Xiao M., Cui Y., Zhang J. Low-threshold amplified spontaneous emission and lasing from thick-shell CdSe/CdS Core/Shell nanoplatelets enabled by high-temperature growth // *Advanced Optical Materials*. – 2020. – Т. 8, № 4. – С. 1901615.
375. Altintas Y., Gungor K., Gao Y., Sak M., Quliyeva U., Bappi G., Mutlugun E., Sargent E. H., Demir H. V. Giant alloyed hot injection shells enable ultralow optical gain threshold in colloidal quantum wells // *ACS Nano*. – 2019. – Т. 13, № 9. – С. 10662-10670.
376. Taghipour N., Delikanli S., Shendre S., Sak M., Li M., Isik F., Tanriover I., Guzelturk B., Sum T. C., Demir H. V. Sub-single exciton optical gain threshold in colloidal semiconductor quantum wells with gradient alloy shelling // *Nature Communications*. – 2020. – Т. 11, № 1. – С. 1-8.
377. Diroll B. T., Talapin D. V., Schaller R. D. Violet-to-blue gain and lasing from colloidal CdS nanoplatelets: low-threshold stimulated emission despite low photoluminescence quantum yield // *ACS Photonics*. – 2017. – Т. 4, № 3. – С. 576-583.
378. Yeltik A., Delikanli S., Olutas M., Kelestemur Y., Guzelturk B., Demir H. V. Experimental determination of the absorption cross-section and molar extinction coefficient of colloidal CdSe nanoplatelets // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2015. – Т. 119, № 47. – С. 26768-26775.



379. Guzel Turk B., Kelestemur Y., Akgul M. Z., Sharma V. K., Demir H. V. 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. – T. 5, № 13. – C. 2214-2218.
380. Delikanli S., Isik F., Shabani F., Baruj H. D., Taghipour N., Demir H. V. Ultralow Threshold Optical Gain Enabled by Quantum Rings of Inverted Type-I CdS/CdSe Core/Crown Nanoplatelets in the Blue // *Advanced Optical Materials*. – 2021. – T. 9, № 8. – C. 2002220.
381. Li M., Zhi M., Zhu H., Wu W.-Y., Xu Q.-H., Jhon M. H., Chan Y. Ultralow-threshold multiphoton-pumped lasing from colloidal nanoplatelets in solution // *Nature Communications*. – 2015. – T. 6, № 1. – C. 1-8.
382. Yang Z., Pelton M., Fedin I., Talapin D. V., Waks E. A room temperature continuous-wave nanolaser using colloidal quantum wells // *Nature Communications*. – 2017. – T. 8, № 1. – C. 1-8.
383. Quan Q., Deotare P. B., Loncar M. Photonic crystal nanobeam cavity strongly coupled to the feeding waveguide // *Applied Physics Letters*. – 2010. – T. 96, № 20. – C. 203102.
384. Rossinelli A. A., Rojo H., Mule A. S., Aellen M., Cocina A., De Leo E., Schäublin R., Norris D. J. Compositional grading for efficient and narrowband emission in cdse-based core/shell nanoplatelets // *Chemistry of Materials*. – 2019. – T. 31, № 22. – C. 9567-9578.
385. Watkins N. E., Guan J., Diroll B. T., Williams K. R., Schaller R. D., Odom T. W. Surface Normal Lasing from CdSe Nanoplatelets Coupled to Aluminum Plasmonic Nanoparticle Lattices // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2021. – T. 125, № 36. – C. 19874-19879.
386. She C., Fedin I., Dolzhenkov D. S., Demortière A., Schaller R. D., Pelton M., Talapin D. V. Low-threshold stimulated emission using colloidal quantum wells // *Nano Letters*. – 2014. – T. 14, № 5. – C. 2772-2777.
387. Gao Y., Li M., Delikanli S., Zheng H., Liu B., Dang C., Sum T. C., Demir H. V. Low-threshold lasing from colloidal CdSe/CdSeTe core/alloyed-crown type-II heteronoplatelets // *Nanoscale*. – 2018. – T. 10, № 20. – C. 9466-9475.
388. Castelli A., Dhanabalan B., Polovitsyn A., Caligiuri V., Di Stasio F., Scarpellini A., Brescia R., Palei M., Martín-García B., Prato M. Core/Shell CdSe/CdS Bone-Shaped Nanocrystals with a Thick and Anisotropic Shell as Optical Emitters // *Advanced Optical Materials*. – 2020. – T. 8, № 1. – C. 1901463.
389. Wu M., Ha S. T., Shendre S., Durmusoglu E. G., Koh W.-K., Abujetas D. R., Sánchez-Gil J. A., Paniagua-Domínguez R., Demir H. V., Kuznetsov A. I. Room-temperature lasing in colloidal nanoplatelets via mie-resonant bound states in the continuum // *Nano Letters*. – 2020. – T. 20, № 8. – C. 6005-6011.
390. Yu J., Sharma M., Li M., Delikanli S., Sharma A., Taimoor M., Altintas Y., McBride J. R., Kusserow T., Sum T. C. Low-threshold lasing from copper-doped CdSe colloidal quantum wells // *Laser & Photonics Reviews*. – 2021. – T. 15, № 6. – C. 2100034.
391. Meinardi F., Bruni F., Brovelli S. Luminescent solar concentrators for building-integrated photovoltaics // *Nature Reviews Materials*. – 2017. – T. 2, № 12. – C. 1-9.
392. Mazzaro R., Vomiero A. The renaissance of luminescent solar concentrators: The role of inorganic nanomaterials // *Advanced Energy Materials*. – 2018. – T. 8, № 33. – C. 1801903.
393. Bradshaw L. R., Knowles K. E., McDowall S., Gamelin D. R. Nanocrystals for luminescent solar concentrators // *Nano Letters*. – 2015. – T. 15, № 2. – C. 1315-1323.
394. Naskar S., Schlosser A., Miethel J. F., Steinbach F., Feldhoff A., Bigall N. C. Site-selective noble metal growth on CdSe nanoplatelets // *Chemistry of Materials*. – 2015. – T. 27, № 8. – C. 3159-3166.
395. Chauhan H., Kumar Y., Dana J., Satpati B., Ghosh H. N., Deka S. Photoinduced ultrafast charge separation in colloidal 2-dimensional CdSe/CdS-Au hybrid nanoplatelets and corresponding application in photocatalysis // *Nanoscale*. – 2016. – T. 8, № 34. – C. 15802-15812.
396. Sigle D. O., Zhang L., Ithurria S., Dubertret B., Baumberg J. J. Ultrathin CdSe in plasmonic nanogaps for enhanced photocatalytic water splitting // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2015. – T. 6, № 7. – C. 1099-1103.
397. Naskar S., Lübke F., Hamid S., Freytag A., Wolf A., Koch J., Ivanova I., Pfnür H., Dorfs D., Bahnemann D. W. Synthesis of ternary and quaternary Au and Pt decorated CdSe/CdS

- heteronanoplatelets with controllable morphology // *Advanced Functional Materials*. – 2017. – T. 27, № 8. – C. 1604685.
398. Li Q., Lian T. Exciton dissociation dynamics and light-driven H<sub>2</sub> generation in colloidal 2D cadmium chalcogenide nanoplatelet heterostructures // *Nano Research*. – 2018. – T. 11, № 6. – C. 3031-3049.
399. Li Q., Zhao F., Qu C., Shang Q., Xu Z., Yu L., McBride J. R., Lian T. Two-dimensional morphology enhances light-driven H<sub>2</sub> generation efficiency in CdS nanoplatelet-Pt heterostructures // *Journal of the American Chemical Society*. – 2018. – T. 140, № 37. – C. 11726-11734.
400. Gao F., Yang L., Tang J., Du Z., Wang Y., Hu Z., Han D., Huang L., Belfiore L. A. Fin-like CdSeS nanoplatelets for pesticide sensing // *ACS Applied Nano Materials*. – 2019. – T. 2, № 6. – C. 3459-3466.
401. Lorenzon M., Christodoulou S., Vaccaro G., Pedrini J., Meinardi F., Moreels I., Brovelli S. Reversed oxygen sensing using colloidal quantum wells towards highly emissive photoresponsive varnishes // *Nature Communications*. – 2015. – T. 6, № 1. – C. 1-9.
402. Dutta A., Medda A., Bera R., Sarkar K., Sain S., Kumar P., Patra A. Hybrid nanostructures of 2D CdSe nanoplatelets for high-performance photodetector using charge transfer process // *ACS Applied Nano Materials*. – 2020. – T. 3, № 5. – C. 4717-4727.
403. Medda A., Dutta A., Bain D., Mohanta M. K., De Sarkar A., Patra A. Electronic Structure Modulation of 2D Colloidal CdSe Nanoplatelets by Au<sub>25</sub> Clusters for High-Performance Photodetectors // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2020. – T. 124, № 36. – C. 19793-19801.
404. Achtstein A. W., Prudnikau A. V., Ermolenko M. V., Gurinovich L. I., Gaponenko S. V., Woggon U., Baranov A. V., Leonov M. Y., Rukhlenko I. D., Fedorov A. V. Electroabsorption by 0D, 1D, and 2D nanocrystals: A comparative study of CdSe colloidal quantum dots, nanorods, and nanoplatelets // *ACS Nano*. – 2014. – T. 8, № 8. – C. 7678-7686.
405. Lhuillier E., Robin A., Ithurria S., Aubin H., Dubertret B. Electrolyte-gated colloidal nanoplatelets-based phototransistor and its use for bicolor detection // *Nano Letters*. – 2014. – T. 14, № 5. – C. 2715-2719.
406. Wang F., Banerjee D., Liu Y., Chen X., Liu X. Upconversion nanoparticles in biological labeling, imaging, and therapy // *Analyst*. – 2010. – T. 135, № 8. – C. 1839-1854.
407. Quick M. T., Owschimikow N., Khan A. H., Polovitsyn A., Moreels I., Woggon U., Achtstein A. W. Two-photon based pulse autocorrelation with CdSe nanoplatelets // *Nanoscale*. – 2019. – T. 11, № 37. – C. 17293-17300.
408. Petryayeva E., Algar W. R., Medintz I. L. Quantum dots in bioanalysis: a review of applications across various platforms for fluorescence spectroscopy and imaging // *Applied Spectroscopy*. – 2013. – T. 67, № 3. – C. 215-252.
409. Lim S. J., Smith A., Nie S. The more exotic shapes of semiconductor nanocrystals: emerging applications in bioimaging // *Current Opinion in Chemical Engineering*. – 2014. – T. 4. – C. 137-143.
410. Lim S. J., McDougle D. R., Zahid M. U., Ma L., Das A., Smith A. M. Lipoprotein nanoplatelets: brightly fluorescent, zwitterionic probes with rapid cellular entry // *Journal of the American Chemical Society*. – 2016. – T. 138, № 1. – C. 64-67.
411. Kechkeche D., Cao E., Grazon C., Caschera F., Noireaux V., Baron Niel M.-L., Dubertret B. Semiconductor Nanoplatelets: A New Class of Ultrabright Fluorescent Probes for Cytometric and Imaging Applications // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2018. – T. 10, № 29. – C. 24739-24749.
412. Nawrot K. C., Zarba J. K., Toporkiewicz M., Chodaczek G., Wawrzyszewski D., Kulbacka J., Bazylińska U., Nyk M. Polymeric Nanocarriers with Luminescent Colloidal Nanoplatelets as Hydrophilic and Non-Toxic Two-Photon Bioimaging Agents // *International Journal of Nanomedicine*. – 2021. – T. 16. – C. 3649 - 3660.
413. Sun Q., Wang Y. A., Li L. S., Wang D., Zhu T., Xu J., Yang C., Li Y. Bright, multicoloured light-emitting diodes based on quantum dots // *Nature Photonics*. – 2007. – T. 1, № 12. – C. 717-722.
414. Jang H. S., Yang H., Kim S. W., Han J. Y., Lee S. G., Jeon D. Y. White light-emitting diodes with excellent color rendering based on organically capped CdSe quantum dots and Sr<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>: Ce<sup>3+</sup>, Li<sup>+</sup> phosphors // *Advanced Materials*. – 2008. – T. 20, № 14. – C. 2696-2702.

415. Caruge J., Halpert J. E., Wood V., Bulović V., Bawendi M. Colloidal quantum-dot light-emitting diodes with metal-oxide charge transport layers // *Nature Photonics*. – 2008. – T. 2, № 4. – C. 247-250.
416. Luo Z., Chen H., Liu Y., Xu S., Wu S.-T. Color-tunable light emitting diodes based on quantum dot suspension // *Applied Optics*. – 2015. – T. 54, № 10. – C. 2845-2850.
417. Gur I., Fromer N. A., Geier M. L., Alivisatos A. P. Air-stable all-inorganic nanocrystal solar cells processed from solution // *Science*. – 2005. – T. 310, № 5747. – C. 462-465.
418. Shi L., De Paoli V., Rosenzweig N., Rosenzweig Z. Synthesis and application of quantum dots FRET-based protease sensors // *Journal of the American Chemical Society*. – 2006. – T. 128, № 32. – C. 10378-10379.
419. Zhang C.-Y., Yeh H.-C., Kuroki M. T., Wang T.-H. Single-quantum-dot-based DNA nanosensor // *Nature Materials*. – 2005. – T. 4, № 11. – C. 826-831.
420. Saari J. I., Krause M. M., Walsh B. R., Kambhampati P. Terahertz bandwidth all-optical modulation and logic using multiexcitons in semiconductor nanocrystals // *Nano Letters*. – 2013. – T. 13, № 2. – C. 722-727.
421. Klimov V., Mikhailovsky A., Xu S., Malko A., Hollingsworth J., Leatherdale a. C., Eisler H.-J., Bawendi M. Optical gain and stimulated emission in nanocrystal quantum dots // *Science*. – 2000. – T. 290, № 5490. – C. 314-317.
422. Bagalkot V., Zhang L., Levy-Nissenbaum E., Jon S., Kantoff P. W., Langer R., Farokhzad O. C. Quantum dot– aptamer conjugates for synchronous cancer imaging, therapy, and sensing of drug delivery based on bi-fluorescence resonance energy transfer // *Nano Letters*. – 2007. – T. 7, № 10. – C. 3065-3070.
423. Bruchez M., Moronne M., Gin P., Weiss S., Alivisatos A. P. Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels // *Science*. – 1998. – T. 281, № 5385. – C. 2013-2016.
424. Dneprovskii V. S., Smirnov A. M., Kozlova M. V. Self-diffraction of laser beams in the case of resonant excitation of excitons in colloidal CdSe/ZnS quantum dots // *SPIE Proceedings*. – 2013. – T. 8772. – C. 877209. <https://doi.org/10.1117/12.2017347>.
425. Labeau O., Tamarat P., Lounis B. Temperature dependence of the luminescence lifetime of single CdSe/ZnS quantum dots // *Physical Review Letters*. – 2003. – T. 90, № 25. – C. 257404.
426. Dneprovskii V., Zhukov E., Shalygina O., Evtikhiev V., Kochereshko V. Carrier capture and recombination in CdSe/ZnSe quantum dots // *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. – 2004. – T. 98, № 1. – C. 156-161.
427. Hunsche S., Dekorsy T., Klimov V., Kurz H. Ultrafast dynamics of carrier-induced absorption changes in highly-excited CdSe nanocrystals // *Applied Physics B*. – 1996. – T. 62, № 1. – C. 3-10.
428. Mathew S., Saran A. D., Singh Bhardwaj B., Ani Joseph S., Radhakrishnan P., Nampoori V., Vallabhan C., Bellare J. R. Size dependent optical properties of the CdSe-CdS core-shell quantum dots in the strong confinement regime // *Journal of Applied Physics*. – 2012. – T. 111, № 7. – C. 074312.
429. Vandyshv Y. V., Dneprovskii V., Ekimov A., Okorokov D., Popova L., Efros A. L. Nonlinear optical properties of semiconductor microcrystals // *Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*. – 1987. – T. 46. – C. 495.
430. Dneprovskii V., Kozlova M., Smirnov A., Wumaier T. The features of nonlinear absorption of two-photon excited excitons in CdSe/ZnS quantum dots // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. – 2012. – T. 44, № 9. – C. 1920-1923. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2012.05.028>.
431. Feng D., Yakovlev D. R., Pavlov V. V., Rodina A. V., Shornikova E. V., Mund J., Bayer M. Dynamic evolution from negative to positive photocharging in colloidal CdS quantum dots // *Nano Letters*. – 2017. – T. 17, № 5. – C. 2844-2851.
432. Woodall D. L., Tobias A. K., Jones M. Resolving carrier recombination in CdS quantum dots: A time-resolved fluorescence study // *Chemical Physics*. – 2016. – T. 471. – C. 2-10.
433. Vandyshv Y. V., Dneprovskii V., Klimov V. Nonlinear-transmission dynamics and nonlinear susceptibilities of semiconducting microcrystals (quantum dots) // *Sov. Phys. JETP*. – 1992. – T. 74, № 1. – C. 144-150.

434. Shi J., Sun W., Utzat H., Farahvash A., Gao F. Y., Zhang Z., Barotov U., Willard A. P., Nelson K. A., Bawendi M. G. All-optical fluorescence blinking control in quantum dots with ultrafast mid-infrared pulses // arXiv preprint arXiv:2105.01190. – 2021.
435. Danilov V. V., Kulagina A. S., Sibirev N. V. Transient processes under excitation of ultrashort laser pulses in colloidal solutions of CdSe/ZnS quantum dots // *Applied Optics*. – 2018. – Т. 57, № 28. – С. 8166-8170.
436. Bubenov S. S., Dorofeev S. G., Kotin P. A., Znamenkov K. O., Kuznetsova T. A. Oleic capped CdSe nanocrystals silver-doped in the course of synthesis // *Mendeleev Communications*. – 2014. – Т. 24, № 4. – С. 250-252.
437. Оптические свойства квантовых точек. / Смирнов А.М., Манцевич В.Н., Снигирев О.В.: Отдел оперативной печати физического факультета МГУ, Москва, 2021. – 31 с.
438. Смирнов А. М., Голинская А. Д., Ежова К. В., Козлова М. В., Манцевич В. Н., Днепровский В. С. Особенности нелинейного поглощения коллоидных растворов квантовых точек CdSe/ZnS при стационарном однофотонном возбуждении экситонов // *ЖЭТФ*. – 2017. – Т. 152, № 5. – С. 1046-1052. <https://doi.org/10.7868/S0044451017110190>;
- Smirnov A., Golinskaya A., Ezhova K., Kozlova M., Mantsevich V., Dneprovskii V. Peculiarities of the nonlinear absorption of colloidal solutions of CdSe/ZnS quantum dots under stationary single-photon excitation of excitons // *ЖЭТФ*. – 2017. – Т. 125, № 5. – С. 890-895. <https://doi.org/10.1134/S1063776117110127>.
439. Smirnov A. M., Golinskaya A. G., Ezhova K. V., Kozlova M. V., Dneprovskii V. S. Optical systems modeling and experimental realization of pump and probe technique: investigation of nonlinear absorption in colloidal quantum dots // *SPIE Proceedings*. – 2016. – Т. 9889. – С. 98890R. <https://doi.org/10.1117/12.2227855>.
440. Ha N., Mano T., Chou Y.-L., Wu Y.-N., Cheng S.-J., Bocquel J., Koenraad P. M., Ohtake A., Sakuma Y., Sakoda K. Size-dependent line broadening in the emission spectra of single GaAs quantum dots: Impact of surface charge on spectral diffusion // *Physical Review B*. – 2015. – Т. 92, № 7. – С. 075306.
441. Optical spectroscopy of semiconductor nanostructures. / Ivchenko E. L.: Alpha Science Int'l Ltd., 2005. – 427 с.
442. Vitukhnovskii A., Isaev A., Lebedev V. Light-induced nonlinearity of CdSe/ZnS quantum dots with a millisecond relaxation time // *Nanotechnologies in Russia*. – 2008. – Т. 3, № 11. – С. 743-750.
443. Рассеяние света в мутной среде. / Шифрин К.: Рипол Классик, 2013.
444. Smirnov A. M., Golinskaya A. D., Ezhova K. V., Dneprovskii V. S. Tyndall scattering in colloidal solution of quantum dots under the action of laser pulses // *SPIE Proceedings*. – 2018. – Т. 10684. – С. 106841U. <https://doi.org/10.1117/12.2306729>.
445. Bockelmann U., Egeler T. Electron relaxation in quantum dots by means of Auger processes // *Physical Review B*. – 1992. – Т. 46, № 23. – С. 15574.
446. Klimov V. I., Haring-Bolivar P., Kurz H., Karavanskii V. A. Optical nonlinearities and carrier trapping dynamics in CdS and CuxS nanocrystals // *Superlattices and Microstructures*. – 1996. – Т. 20, № 3. – С. 395-404.
447. Horan P., Blau W. Photodarkening effect and the optical nonlinearity in a quantum-confined, semiconductor-doped glass // *JOSA B*. – 1990. – Т. 7, № 3. – С. 304-308.
448. Smirnov A. M., Golinskaya A. D., Zharkova E. V., Bubenov S. S., Dorofeev S. G., Dneprovskii V. S. Differential Absorption Features of CdSe QDs in the Case of Resonant and Nonresonant Excitons Excitation // *Semiconductors*. – 2019. – Т. 53, № 16. – С. 2155-2157. <https://doi.org/10.1134/S1063782619120285>.
449. Landolt-Börnstein numerical data and functional relationships in science and technology. Group 3, Crystal and solid state physics. Vol. 17, Semiconductors. / R. Börnstein, K. H. Hellwege, D. Bimberg, M. Schulz, H. Weiss, O. Madelung – Berlin: Springer, 1982., 1982. – 642 с.

450. Wu K., Li Q., Jia Y., McBride J. R., Xie Z.-x., Lian T. Efficient and ultrafast formation of long-lived charge-transfer exciton state in atomically thin cadmium selenide/cadmium telluride type-II heteronanosheets // *ACS Nano*. – 2015. – T. 9, № 1. – C. 961-968.
451. Baimuratov A. S., Gun'ko Y. K., Shalkovskiy A. G., Baranov A. V., Fedorov A. V., Rukhlenko I. D. Optical activity of chiral nanoscrolls // *Advanced Optical Materials*. – 2017. – T. 5, № 16. – C. 1600982.
452. Ithurria S., Talapin D. V. Colloidal atomic layer deposition (c-ALD) using self-limiting reactions at nanocrystal surface coupled to phase transfer between polar and nonpolar media // *Journal of the American Chemical Society*. – 2012. – T. 134, № 45. – C. 18585-18590.
453. Smirnov A. M., Golinskaya A. D., Kotin P. A., Dorofeev S. G., Palyulin V. V., Mantsevich V. N., Dneprovskii V. S. Photoluminescence and nonlinear transmission of Cu-doped CdSe quantum dots // *Journal of Luminescence*. – 2019. – T. 213. – C. 29-35. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.05.001>.
454. Smirnov A. M., Golinskaya A. D., Kotin P. A., Dorofeev S. G., Zharkova E. V., Palyulin V. V., Mantsevich V. N., Dneprovskii V. S. Damping of Cu-Associated Photoluminescence and Formation of Induced Absorption in Heavily Cu-Doped CdSe Quantum Dots // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2019. – T. 123, № 45. – C. 27986-27992. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b09918>.
455. Saidzhonov B. M., Zaytsev V. B., Berekchiian M. V., Vasiliev R. B. Highly luminescent copper-doped ultrathin CdSe nanoplatelets for white-light generation // *Journal of Luminescence*. – 2020. – T. 222. – C. 117134.
456. Meerbach C., Tietze R., Voigt S., Sayevich V., Dzhagan V. M., Erwin S. C., Dang Z., Selyshchev O., Schneider K., Zahn D. R. Brightly luminescent core/shell nanoplatelets with continuously tunable optical properties // *Advanced Optical Materials*. – 2019. – T. 7, № 7. – C. 1801478.
457. Sharma A., Sharma M., Gungor K., Olutas M., Dede D., Demir H. V. Near-Infrared-Emitting Five-Monolayer Thick Copper-Doped CdSe Nanoplatelets // *Advanced Optical Materials*. – 2019. – T. 7, № 22. – C. 1900831.
458. Vitukhnovsky A., Selyukov A., Solovey V., Vasiliev R., Lazareva E. Photoluminescence of CdTe colloidal quantum wells in external electric field // *Journal of Luminescence*. – 2017. – T. 186. – C. 194-198.
459. Abécassis B., Tessier M. D., Davidson P., Dubertret B. Self-assembly of CdSe nanoplatelets into giant micrometer-scale needles emitting polarized light // *Nano Letters*. – 2014. – T. 14, № 2. – C. 710-715.
460. Katsaba A. V., Ambrozevich S. A., Fedyanin V. V., Vitukhnovsky A. G., Vasiliev R. B. Effect of Auger recombination in ensemble of CdSe nanocrystals on their luminescence // *Journal of Luminescence*. – 2019. – T. 214. – C. 116601.
461. Golinskaya A. D., Smirnov A. M., Mantsevich V. N., Kozlova M. V., Kurtina D. A., Vasiliev R. B., Dneprovskii V. S. Dependence of the nonlinear optical response of CdSe nanoscrolls on coating with oleic or acetic acid // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2021. – T. 2015, № 1. – C. 012048. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2015/1/012048>
462. Vasiliev R. B., Lazareva E. P., Karlova D. A., Garshev A. V., Yao Y., Kuroda T., Gaskov A. M., Sakoda K. Spontaneous folding of CdTe nanosheets induced by ligand exchange // *Chemistry of Materials*. – 2018. – T. 30, № 5. – C. 1710-1717.
463. Smirnov A. M., Golinskaya A. D., Kozlova M. V., Zharkova E. V., Saidzhonov B. M., Vasiliev R. B., Dneprovskii V. S. Nonlinear Optical Response of the Colloidal CdSe Nanoplatelets under One-Photon Stationary Excitons Excitation // *Semiconductors*. – 2020. – T. 54, № 14. – C. 1907-1910. <https://doi.org/10.1134/S1063782620140304>.
464. Guzelurk B., Olutas M., Delikanli S., Kelestemur Y., Erdem O., Demir H. V. Nonradiative energy transfer in colloidal CdSe nanoplatelet films // *Nanoscale*. – 2015. – T. 7, № 6. – C. 2545-2551.
465. Smirnov A. M., Mantsevich V. N., Smirnov D. S., Golinskaya A. D., Kozlova M. V., Saidzhonov B. M., Dneprovskii V. S., Vasiliev R. B. Heavy-hole and light-hole excitons in nonlinear absorption

- spectra of colloidal nanoplatelets // *Solid State Communications*. – 2019. – T. 299. – C. 113651. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2019.113651>.
466. Smirnov A. M., Golinskaya A. D., Przhivalkovskii D. V., Kozlova M. V., Saidzhonov B. M., Vasiliev R. B., Dneprovskii V. S. Resonant and Nonresonant Nonlinear Absorption in Colloidal Core/Shell Semiconductor Nanoplatelets // *Semiconductors*. – 2018. – T. 52, № 14. – C. 1798-1800. <https://doi.org/10.1134/S1063782618140300>.
467. Boiko G., Dneprovskii V., Kraevskii M., Marinova K., Oak S., Silina E., Fokin V. A study of the kinetics of recombination radiation of CdS and CdSe crystals // *physica status solidi (b)*. – 1978. – T. 85, № 1. – C. 111-119.
468. Smirnov A. M., Golinskaya A. D., Saidzhonov B. M., Vasiliev R. B., Mantsevich V. N., Dneprovskii V. S. Exciton-exciton interaction and cascade relaxation of excitons in colloidal CdSe nanoplatelets // *Journal of Luminescence*. – 2021. – T. 229. – C. 117682. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117682>.
469. Kushavah D., Mohapatra P., Ghosh P., Singh M., Vasa P., Bahadur D., Singh B. Photoluminescence characteristics of CdSe quantum dots: role of exciton-phonon coupling and defect/trap states // *Materials Research Express*. – 2017. – T. 4, № 7. – C. 075007.
470. Smirnov A. M., Golinskaya A. G., Kozlova M. V., Przhivalkovskii D. V., Saidzhonov B. M., Vasiliev R. B., Dneprovskii V. S. Nonlinear effects in colloidal nanoplatelets with two-dimensional electronic structure // *SPIE Proceedings*. – 2018. – T. 10684. – C. 1068421. <https://doi.org/10.1117/12.2306999>.
471. Selyukov A., Isaev A., Vitukhnovsky A., Litvak V., Katsaba A., Korshunov V., Vasiliev R. Nonlinear optical response of planar and spherical CdSe nanocrystals // *Semiconductors*. – 2016. – T. 50, № 7. – C. 947-950.
472. Vasiliev R. B., Dirin D. N., Gaskov A. M. Semiconductor nanoparticles with spatial separation of charge carriers: synthesis and optical properties // *Russian Chemical Reviews*. – 2011. – T. 80, № 12. – C. 1139.
473. Keldysh L. Coulomb interaction in thin semiconductor and semimetal films // *Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*. – 1979. – T. 29. – C. 658.
474. Yugova I., Glazov M., Ivchenko E., Efros A. L. Pump-probe Faraday rotation and ellipticity in an ensemble of singly charged quantum dots // *Physical Review B*. – 2009. – T. 80, № 10. – C. 104436.
475. Ivchenko E., Kochereshko V., Platonov A., Yakovlev D., Waag A., Ossau W., Landwehr G. Resonance optical spectroscopy of long-period quantum-well structures // *Physics of the Solid State*. – 1997. – T. 39, № 11. – C. 1852-1858.
476. Shokhovets S., Ambacher O., Meyer B., Gobsch G. Anisotropy of the momentum matrix element, dichroism, and conduction-band dispersion relation of wurtzite semiconductors // *Physical Review B*. – 2008. – T. 78, № 3. – C. 035207.
477. Smirnov A. M., Golinskaya A. D., Kozlova M. V., Saidzhonov B. M., Vasiliev R. V., Mantsevich V. N., Dneprovskii V. S. Peculiarities of exciton interaction and relaxation in colloidal CdSe/CdS nanoplatelets // *SPIE Proceedings*. – 2021. – T. 11770. – C. 1177010. <https://doi.org/10.1117/12.2589305>.
478. Смирнов А. М., Голинская А. Д., Саиджонов Б. М., Васильев Р. Б., Манцевич В. Н., Днепроvский В. С. Экситонное поглощение с участием фононов в коллоидных нанопластинах CdSe/CdS // *Письма в ЖЭТФ*. – 2019. – T. 109, № 6. – C. 375-380. <https://doi.org/10.1134/S1063776117110127>;
- Smirnov A. M., Golinskaya A. D., Saidzhonov B. M., Vasiliev R. B., Mantsevich V. N., Dneprovskii V. S. Phonon-assisted exciton absorption in CdSe/CdS colloidal nanoplatelets // *JETP Letters*. – 2019. – T. 109, № 6. – C. 372-376. <https://doi.org/10.1134/S0021364019060122>.
479. Logothetidis S., Cardona M., Lautenschlager P., Garriga M. Temperature dependence of the dielectric function and the interband critical points of CdSe // *Physical Review B*. – 1986. – T. 34, № 4. – C. 2458.

480. Lautenschlager P., Garriga M., Logothetidis S., Cardona M. Interband critical points of GaAs and their temperature dependence // *Physical Review B*. – 1987. – Т. 35, № 17. – С. 9174.
481. O'donnell K., Chen X. Temperature dependence of semiconductor band gaps // *Applied Physics Letters*. – 1991. – Т. 58, № 25. – С. 2924-2926.
482. Rudin S., Reinecke T., Segall B. Temperature-dependent exciton linewidths in semiconductors // *Physical Review B*. – 1990. – Т. 42, № 17. – С. 11218.
483. Von Lehmen A., Zucker J., Heritage J., Chemla D. Phonon sideband of quasi-two-dimensional excitons in GaAs quantum wells // *Physical Review B*. – 1987. – Т. 35, № 12. – С. 6479.
484. Chemla D. S., Miller D. A. Room-temperature excitonic nonlinear-optical effects in semiconductor quantum-well structures // *JOSA B*. – 1985. – Т. 2, № 7. – С. 1155-1173.
485. Weiner J., Chemla D., Miller D., Haus H., Gossard A., Wiegmann W., Burrus C. Highly anisotropic optical properties of single quantum well waveguides // *Applied Physics Letters*. – 1985. – Т. 47, № 7. – С. 664-667.
486. Segall B. Optical absorption edge in CdTe: Theoretical // *Physical Review*. – 1966. – Т. 150, № 2. – С. 734.
487. Merle J., Sooryakumar R., Cardona M. Resonant Brillouin scattering in cadmium telluride // *Physical Review B*. – 1984. – Т. 30, № 6. – С. 3261.
488. Rudin S., Reinecke T. Phonon-assisted optical absorption by excitons in semiconductor quantum wells // *Physical Review B*. – 1989. – Т. 39, № 12. – С. 8488.
489. Scott R., Achtstein A. W., Prudnikau A., Antanovich A., Christodoulou S., Moreels I., Artemyev M., Woggon U. Two photon absorption in II–VI semiconductors: The influence of dimensionality and size // *Nano Letters*. – 2015. – Т. 15, № 8. – С. 4985-4992.
490. Fang L.-B., Pan W., Zhong S.-H., Shen W.-Z. Nonresonant and resonant nonlinear absorption of CdSe-based nanoplatelets // *Chinese Physics Letters*. – 2017. – Т. 34, № 9. – С. 098101.
491. Heckmann J., Scott R., Prudnikau A. V., Antanovich A., Owschimikow N., Artemyev M., Climente J. I., Woggon U., Grosse N. B., Achtstein A. W. Directed two-photon absorption in CdSe nanoplatelets revealed by k-space spectroscopy // *Nano Letters*. – 2017. – Т. 17, № 10. – С. 6321-6329.
492. Morgan D. P., Maddux C. J., Kelley D. F. Transient Absorption Spectroscopy of CdSe Nanoplatelets // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2018. – Т. 122, № 41. – С. 23772-23779.
493. Pandey A., Guyot-Sionnest P. Intraband spectroscopy and band offsets of colloidal II-VI core/shell structures // *The Journal of chemical physics*. – 2007. – Т. 127, № 10. – С. 104710.
494. Sitt A., Sala F. D., Menagen G., Banin U. Multiexciton engineering in seeded core/shell nanorods: transfer from type-I to quasi-type-II regimes // *Nano Letters*. – 2009. – Т. 9, № 10. – С. 3470-3476.
495. Rainò G., Stöferle T., Moreels I., Gomes R., Kamal J. S., Hens Z., Mahrt R. F. Probing the wave function delocalization in CdSe/CdS dot-in-rod nanocrystals by time-and temperature-resolved spectroscopy // *ACS Nano*. – 2011. – Т. 5, № 5. – С. 4031-4036.
496. Vasiliev R. B., Lebedev A. I., Lazareva E. P., Shlenskaya N. N., Zaytsev V. B., Vitukhnovsky A. G., Yao Y., Sakoda K. High-energy exciton transitions in quasi-two-dimensional cadmium chalcogenide nanoplatelets // *Physical Review B*. – 2017. – Т. 95, № 16. – С. 165414.
497. Смирнов А. М., Голинская А. Д., Жаркова Е. В., Козлова М. В., Саиджонов Б. М., Васильев Р. Б., Днепровский В. С. Насыщение поглощения экситонов в нанопластинках CdSe/CdS при их нестационарном возбуждении // *Письма в ЖЭТФ*. – 2019. – Т. 109, № 7. – С. 466-472. <https://doi.org/10.1134/S0370274X19070063>;
- Smirnov A. M., Golinskaya A. D., Zharkova E., Kozlova M. V., Saidzhonov B. M., Vasil'ev R., Dneprovskii V. S. Saturation of exciton absorption in CdSe/CdS nanoplatelets under transient excitation conditions // *JETP Letters*. – 2019. – Т. 109, № 7. – С. 454-459. <https://doi.org/10.1134/S0021364019070142>.

498. Sippel P., Albrecht W., Mitoraj D., Eichberger R., Hannappel T., Vanmaekelbergh D. Two-photon photoemission study of competing auger and surface-mediated relaxation of hot electrons in CdSe quantum dot solids // *Nano Letters*. – 2013. – Т. 13, № 4. – С. 1655-1661.
499. *Nanocrystal Quantum Dots.* / Klimov V. I.: Boca Raton: CRC Press, 2010. – 485 с.
500. Al Salman A., Tortschanoff A., Mohamed M., Tonti D., Van Mourik F., Chergui M. Temperature effects on the spectral properties of colloidal CdSe nanodots, nanorods, and tetrapods // *Applied Physics Letters*. – 2007. – Т. 90, № 9. – С. 093104.
501. Hwang Y.-N., Park S.-H., Kim D. Size-dependent surface phonon mode of CdSe quantum dots // *Physical Review B*. – 1999. – Т. 59, № 11. – С. 7285.
502. Gindele F., Hild K., Langbein W., Woggon U. Temperature-dependent line widths of single excitons and biexcitons // *Journal of luminescence*. – 2000. – Т. 87. – С. 381-383.
503. Zheng J., Kwok H.-S. Temperature dependence of the optical properties of semiconductor microcrystals // *JOSA B*. – 1992. – Т. 9, № 11. – С. 2047-2053.
504. Днепровский В., Жуков Е., Лясковский В., Рыжков М., Толпейкин И., Шаталин А. Люминесценция квантовых нитей CdSe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при высоких уровнях фотовозбуждения // *Физика твердого тела*. – 2004. – Т. 46, № 9. – С. 1700-1705.
505. Tikhodeev S., Gippius N., Yablonskii A., Dzyubenko A., Kulik L., Kulakovskii V., Forchel A. Excitons in near surface quantum wells: Local probe of semiconductor/vacuum surface // *physica status solidi (a)*. – 1997. – Т. 164, № 1. – С. 179-182.
506. Gippius N., Yablonskii A., Dzyubenko A., Tikhodeev S., Kulik L., Kulakovskii V., Forchel A. Excitons in near-surface quantum wells in magnetic fields: Experiment and theory // *Journal of Applied Physics*. – 1998. – Т. 83, № 10. – С. 5410-5417.
507. Kulik L., Kulakovskii V., Bayer M., Forchel A., Gippius N., Tikhodeev S. Dielectric enhancement of excitons in near-surface quantum wells // *Physical Review B*. – 1996. – Т. 54, № 4. – С. R2335.
508. Golinskaya A. D., Smirnov A. M., Zharkova E. V., Kozlova M. V., Saidzhonov B. M., Vasiliev R. B., Dneprovskii V. S. Impact of shell material on the nonlinear properties of colloidal CdSe nanoplatelets // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2020. – Т. 1482, № 1. – С. 012028. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1482/1/012028>
509. Васильев Р. Б., Соколикова М. С., Витухновский А. Г., Амброзевич С. А., Селюков А. С., Лебедев В. С. Оптика свёрнутых в виде свитков коллоидных квантоворазмерных наноструктур CdSe // *Квантовая электроника*. – 2015. – Т. 45, № 9. – С. 853-857.
510. Talapin D. V., Mekis I., Götzinger S., Kornowski A., Benson O., Weller H. CdSe/CdS/ZnS and CdSe/ZnSe/ZnS Core–Shell–Shell Nanocrystals // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2004. – Т. 108, № 49. – С. 18826-18831.
511. Smirnov A. M., Golinskaya A. D., Mantsevich V. N., Kozlova M. V., Ezhova K. V., Saidzhonov B. M., Vasiliev R. B., Dneprovskii V. S. Optical gain appearance in the CdSe/CdS nanoplatelets colloidal solution // *Results in Physics*. – 2022. – Т. 32. – С. 105120. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2021.105120>.
512. Kim, Klein, Ren, Chang, Luo, Samarth, Furdyna. Optical properties of zinc-blende CdSe and ZnxCd1-xSe films grown on GaAs // *Physical review. B, Condensed matter*. – 1994. – Т. 49 11. – С. 7262-7270.
513. Thondavada N., Chokkareddy R., Naidu N. V., Redhi G. G. New generation quantum dots as contrast agent in imaging // *Nanomaterials in Diagnostic Tools and Devices* Elsevier, 2020. – С. 417-437.
514. Fu A., Gu W., Larabell C., Alivisatos A. P. Semiconductor nanocrystals for biological imaging // *Current Opinion in Neurobiology*. – 2005. – Т. 15, № 5. – С. 568-575.
515. Jaiswal J. K., Simon S. M. Potentials and pitfalls of fluorescent quantum dots for biological imaging // *Trends in Cell Biology*. – 2004. – Т. 14, № 9. – С. 497-504.
516. Farooq W., Atif M., Fatehmulla A., Yahia I., AlSalhi M., Fakhar-e-Alam M., Ali S. M., Ali K., Munir T., Manthrammel M. A. Photovoltaic and capacitance measurements of solar cells comprise



- of Al-doped CdS (QD) and hierarchical flower-like TiO<sub>2</sub> nanostructured electrode // *Results in Physics*. – 2020. – T. 16. – C. 102827.
517. Mastria R., Rizzo A., Nobile C., Kumar S., Maruccio G., Gigli G. Improved photovoltaic performances by post-deposition acidic treatments on tetrapod shaped colloidal nanocrystal solids // *Nanotechnology*. – 2012. – T. 23, № 30. – C. 305403.
518. Zhou Y., Li Y., Zhong H., Hou J., Ding Y., Yang C., Li Y. Hybrid nanocrystal/polymer solar cells based on tetrapod-shaped CdSe<sub>1-x</sub>Te<sub>1-x</sub> nanocrystals // *Nanotechnology*. – 2006. – T. 17, № 16. – C. 4041.
519. Park Y., Park B. Effect of ligand exchange on photocurrent enhancement in cadmium selenide (CdSe) quantum dot water splitting cells // *Results in Physics*. – 2018. – T. 11. – C. 162-165.
520. Laktaev I. D., Saidzhonov B. M., Vasiliev R. B., Smirnov A. M., Butov O. V. Second harmonic generation in colloidal CdSe/CdS nanoplatelets // *Results in Physics*. – 2020. – T. 19. – C. 103503.
521. Radzi N., Latif A. A., Ismail M. F., Liew J. Y. C., Wang E., Lee H., Tamcheck N., Awang N. A., Ahmad F., Halimah M. K. Q-switched fiber laser based on CdS quantum dots as a saturable absorber // *Results in Physics*. – 2020. – T. 16. – C. 103123.
522. Vitukhnovsky A., Shul'ga A., Ambrozevich S., Khokhlov E., Vasiliev R., Dirin D., Yudson V. Effect of branching of tetrapod-shaped CdTe/CdSe nanocrystal heterostructures on their luminescence // *Physics Letters A*. – 2009. – T. 373, № 26. – C. 2287-2290.
523. Saidzhonov B. M., Zaytsev V. B., Eliseev A. A., Grishko A. Y., Vasiliev R. B. Highly Luminescent Gradient Alloy CdSe<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub> Nanoplatelets with Reduced Reabsorption for White-Light Generation // *ACS Photonics*. – 2020. – T. 7, № 11. – C. 3188-3198.
524. Albe V., Jouanin C., Bertho D. Confinement and shape effects on the optical spectra of small CdSe nanocrystals // *Physical Review B*. – 1998. – T. 58, № 8. – C. 4713.
525. Milliron D. J., Hughes S. M., Cui Y., Manna L., Li J., Wang L.-W., Alivisatos A. P. Colloidal nanocrystal heterostructures with linear and branched topology // *Nature*. – 2004. – T. 430, № 6996. – C. 190-195.
526. Lee H., Yoon S., Ahn J., Suh Y., Lee J., Lim H., Kim D. Synthesis of type II CdTe/CdSe heterostructure tetrapod nanocrystals for PV applications // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2009. – T. 93, № 6-7. – C. 779-782.
527. Kotin P. A., Bubenov S. S., Kuznetsova T. A., Dorofeev S. G. Synthesis and optical properties of oleic-capped CdSe quantum dots doped with silver and indium // *Mendeleev Communications*. – 2015. – T. 5, № 25. – C. 372-374.
528. Yang Y., Jin Y., He H., Wang Q., Tu Y., Lu H., Ye Z. Dopant-induced shape evolution of colloidal nanocrystals: the case of zinc oxide // *Journal of the American Chemical Society*. – 2010. – T. 132, № 38. – C. 13381-13394.
529. Tananaev P. N., Dorofeev S. G., Vasiliev R. B., Znamenkov K. O., Kuznetsova T. A. Growth of sphere-and tetrapod-shaped Cd (Cu) Se nanocrystals from Cu (C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>COO)<sub>2</sub> and Cu<sub>4</sub> (PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (μ<sub>3</sub>-I)<sub>4</sub> // *Mendeleev Communications*. – 2009. – T. 19, № 3. – C. 131-132.
530. Zhou X., Lin T., Liu Y., Wu C., Zeng X., Jiang D., Zhang Y.-a., Guo T. Structural, optical, and improved field-emission properties of tetrapod-shaped Sn-doped ZnO nanostructures synthesized via thermal evaporation // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2013. – T. 5, № 20. – C. 10067-10073.
531. Zhang Z., Li D., Xie R., Yang W. Insights into the energy levels of semiconductor nanocrystals by a dopant approach // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2013. – T. 52, № 19. – C. 5052-5055.
532. Dirin D., Vasiliev R., Sokolikova M., Gaskov A. Synthesis, morphology, and optical properties of colloidal CdTe/CdSe and CdTe/CdS nanoheterostructures based on CdTe tetrapods // *Inorganic Materials*. – 2011. – T. 47, № 1. – C. 23-28.
533. Dirin D., Sokolikova M., Gaskov A., Vasilev R. Extinction and luminescence coefficients of CdSe/CdTe, CdTe/CdSe, and CdTe/CdS heterostructures based on colloidal CdSe and CdTe nanocrystals // *Journal of Optical Technology*. – 2011. – T. 78, № 11. – C. 693-698.

534. Manna L., Scher E. C., Alivisatos A. P. Synthesis of soluble and processable rod-, arrow-, teardrop-, and tetrapod-shaped CdSe nanocrystals // *Journal of the American Chemical Society*. – 2000. – T. 122, № 51. – C. 12700-12706.
535. Lim J., Bae W. K., Park K. U., zur Borg L., Zentel R., Lee S., Char K. Controlled synthesis of CdSe tetrapods with high morphological uniformity by the persistent kinetic growth and the halide-mediated phase transformation // *Chemistry of Materials*. – 2013. – T. 25, № 8. – C. 1443-1449.
536. Manna D., Bhuyan R., Saikh F., Ghosh S., Basak J., Ghosh R. Novel 1, 4-dihydropyridine induces apoptosis in human cancer cells through overexpression of Sirtuin1 // *Apoptosis*. – 2018. – T. 23, № 9. – C. 532-553.
537. Knowles K. E., Hartstein K. H., Kilburn T. B., Marchioro A., Nelson H. D., Whitham P. J., Gamelin D. R. Luminescent colloidal semiconductor nanocrystals containing copper: synthesis, photophysics, and applications // *Chemical Reviews*. – 2016. – T. 116, № 18. – C. 10820-10851.
538. Vasiliev R. B., Dorofeev S. G., Dirin D. N., Belov D. A., Kuznetsova T. A. Synthesis and optical properties of PbSe and CdSe colloidal quantum dots capped with oleic acid // *Mendeleviev Communications*. – 2004. – T. 14, № 4. – C. 169-171.
539. Subila K., Kishore Kumar G., Shivaprasad S., George Thomas K. Luminescence properties of CdSe quantum dots: role of crystal structure and surface composition // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2013. – T. 4, № 16. – C. 2774-2779.
540. Truong N. T. N., Nguyen T. P. N., Park C. Structural and optoelectronic properties of CdSe tetrapod nanocrystals for bulk heterojunction solar cell applications // *International Journal of Photoenergy*. – 2013. – T. 2013. – C. 146582.
541. Nghia N. X., Hai L. B., Luyen N. T., Nga P. T., Lieu N. T. T., Phan T.-L. Identification of Optical Transitions in Colloidal CdSe Nanotetrapods // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2012. – T. 116, № 48. – C. 25517-25524.
542. Knowles K. E., Nelson H. D., Kilburn T. B., Gamelin D. R. Singlet–triplet splittings in the luminescent excited states of colloidal Cu<sup>+</sup>: CdSe, Cu<sup>+</sup>: InP, and CuInS<sub>2</sub> nanocrystals: charge-transfer configurations and self-trapped excitons // *Journal of the American Chemical Society*. – 2015. – T. 137, № 40. – C. 13138-13147.
543. Wagner H. P., Tranitz H.-P., Preis H., Langbein W., Leosson K., Hvam J. M. Exciton dephasing and biexciton binding in CdSe/ZnSe islands // *Physical Review B*. – 1999. – T. 60, № 15. – C. 10640.
544. Del Pozo-Zamudio O., Schwarz S., Sich M., Akimov I., Bayer M., Schofield R., Chekhovich E., Robinson B., Kay N., Kolosov O. Photoluminescence of two-dimensional GaTe and GaSe films // *2D Materials*. – 2015. – T. 2, № 3. – C. 035010.
545. Crooker S., Barrick T., Hollingsworth J., Klimov V. Multiple temperature regimes of radiative decay in CdSe nanocrystal quantum dots: Intrinsic limits to the dark-exciton lifetime // *Applied Physics Letters*. – 2003. – T. 82, № 17. – C. 2793-2795.
546. de Mello Donega C., Koole R. Size dependence of the spontaneous emission rate and absorption cross section of CdSe and CdTe quantum dots // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2009. – T. 113, № 16. – C. 6511-6520.
547. Van Driel A., Allan G., Delerue C., Lodahl P., Vos W. L., Vanmaekelbergh D. Frequency-dependent spontaneous emission rate from CdSe and CdTe nanocrystals: Influence of dark states // *Physical Review Letters*. – 2005. – T. 95, № 23. – C. 236804.
548. Suzuki A., Shionoya S. Mechanism of the green-copper luminescence in ZnS crystals. I. Direct evidence for the pair emission mechanism // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 1971. – T. 31, № 5. – C. 1455-1461.
549. Nelson H. D., Li X., Gamelin D. R. Computational studies of the electronic structures of copper-doped CdSe nanocrystals: Oxidation states, Jahn–Teller distortions, vibronic bandshapes, and singlet–triplet splittings // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2016. – T. 120, № 10. – C. 5714-5723.
550. Yang Y., Wu K., Chen Z., Jeong B.-S., Lian T. Competition of branch-to-core exciton localization and interfacial electron transfer in CdSe tetrapods // *Chemical Physics*. – 2016. – T. 471. – C. 32-38.

551. Golinskaya A. D., Smirnov A. M., Kozlova M. V., Zharkova E. V., Vasiliev R. B., Mantsevich V. N., Dneprovskii V. S. Tunable blue-shift of the charge-transfer photoluminescence in tetrapod-shaped CdTe/CdSe nanocrystals // *Results in Physics*. – 2021. – Т. 27. – С. 104488. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2021.104488>.
552. Li J., Wang L.-W. First principle study of core/shell structure quantum dots // *Applied Physics Letters*. – 2004. – Т. 84, № 18. – С. 3648-3650.
553. De Giorgi M., Tarì D., Manna L., Krahn R., Cingolani R. Optical properties of colloidal nanocrystal spheres and tetrapods // *Microelectronics Journal*. – 2005. – Т. 36, № 3-6. – С. 552-554.
554. Tarì D., De Giorgi M., Sala F. D., Carbone L., Krahn R., Manna L., Cingolani R., Kudera S., Parak W. J. Optical properties of tetrapod-shaped CdTe nanocrystals // *Applied Physics Letters*. – 2005. – Т. 87, № 22. – С. 224101.
555. Granados del Águila A. s., Groeneveld E., Maan J. C., de Mello Donegá C., Christianen P. C. Effect of Electron–Hole Overlap and Exchange Interaction on Exciton Radiative Lifetimes of CdTe/CdSe Heteronanocrystals // *ACS Nano*. – 2016. – Т. 10, № 4. – С. 4102-4110.
556. Wang J.-h., Liang G.-j., Wu K.-f. Long-lived single Excitons, Trions, and Biexcitons in CdSe/CdTe type-II colloidal quantum Wells // *Chinese Journal of Chemical Physics*. – 2017. – Т. 30, № 6. – С. 649-656.
557. Jung H., Künzel H., Döhler G. H., Ploog K. Photoluminescence in GaAs doping superlattices // *Journal of Applied Physics*. – 1983. – Т. 54, № 12. – С. 6965-6973.
558. Tarì D., De Giorgi M., Pompa P. P., Carbone L., Manna L., Kudera S., Cingolani R. Exciton transitions in tetrapod-shaped CdTe nanocrystals investigated by photomodulated transmittance spectroscopy // *Applied Physics Letters*. – 2006. – Т. 89, № 9. – С. 094104.
559. Днепро́вский В. С., Козлова М. В., Смирнов А. М. Самодифракция ультракоротких импульсов лазера при резонансном возбуждении экситонов в коллоидном растворе квантовых точек CdSe/ZnS // *Квантовая электроника*. – 2013. – Т. 43, № 10. – С. 927-930;
- Dneprovskii V. S., Kozlova M. V., Smirnov A. M. Self-diffraction of ultrashort laser pulses under resonant excitation of excitons in a colloidal solution of CdSe/ZnS quantum dots // *Quantum Electronics*. – 2013. – Т. 43, № 10. – С. 927-930. <https://doi.org/10.1070/QE2013v043n10ABEH015257>.
560. Van Stryland E. W., Sheik-Bahae M. Z-scan measurements of optical nonlinearities // *Characterization Techniques and Tabulations for Organic Nonlinear Materials*. – 1998. – Т. 18, № 3. – С. 655-692.
561. Smirnov A. M., Valchuk Y. V., Kozlova M. V., Mantsevich V. N., Dneprovskii V. S. Nonlinear properties of CdSe/ZnS quantum dots colloidal solutions under one- and two-photon excitation by means of high-power ultrashort laser pulses // *SPIE Proceedings*. – 2018. – Т. 10684. – С. 1068420. <https://doi.org/10.1117/12.2306989>.
562. Днепро́вский В., Жуков Е., Козлова М., Артемьев М. Насыщение поглощения и процессы самовоздействия при резонансном возбуждении основного экситонного перехода в коллоидных квантовых точках CdSe/ZnS // *Физика твердого тела*. – 2010. – Т. 52, № 9. – С. 1809-1814.
563. Ежова К. В., Смирнов А. М. Программа для моделирования картины самодифракции лазерного излучения на наведённом в среде с насыщением канале прозрачности, а.с. №2017615199. – Россия: НИУ ИТМО, 2017.
564. Tai K., Gibbs H., Rushford M., Peyghambarian N., Satchell J., Boshier M., Ballagh R., Sandle W., LeBerre M., Ressayre E. Observation of continuous-wave on-resonance “self-focusing” // *Optics Letters*. – 1984. – Т. 9, № 6. – С. 243-245.
565. Derbov V., Melnikov L., Novikov A. D., Potapov S. Transverse pattern formation and spectral characteristics of cw light beams in resonant media: an improved numerical simulation technique and mode analysis // *JOSA B*. – 1990. – Т. 7, № 6. – С. 1079-1086.

566. Dneprovskii V., Kozlova M., Wumaier T., Zhukov E., Dau S. H., Smirnov A. State-filling and self-action processes at resonant excitation of excitons in colloidal quantum dots // SPIE Proceedings. – 2011. – Т. 7993. – С. 477-484. <https://doi.org/10.1117/12.881197>.
567. Dneprovskii V. S., Kanev A. R., Kozlova M. V., Smirnov A. M. Self-action effects in semiconductor quantum dots // SPIE Proceedings. – 2014. – Т. 9136. – С. 91361Y. <https://doi.org/10.1117/12.2052459>.
568. Днепровский В. С., Жуков Е. А., Козлова М. В., Смирнов А. М., Вумаер Т. Особенности нелинейного поглощения при резонансном одно-и двухфотонном возбуждении основного экситонного перехода в коллоидных квантовых точках CdSe/ZnS // Вестник Московского университета. Серия 3. Физика. Астрономия. – 2012. № 2. – С. 53-59;
- Dneprovskii V., Zhukov E., Kozlova M., Smirnov A., Wumaier T. The features of nonlinear absorption during resonance one-and two-photon excitation of the basic exciton transition in colloidal CdSe/ZnS quantum dots // Moscow University Physics Bulletin. – 2012. – Т. 67, № 2. – С. 201-207. <https://doi.org/10.3103/S0027134912020099>.
569. Смирнов А. М., Козлова М. В., Днепровский В. С. Двухфотонно возбужденная дифракционная решетка: самодифракция и нелинейно-оптические свойства коллоидных квантовых точек CdSe/ZnS // Оптика и спектроскопия. – 2016. – Т. 120, № 3. – С. 496-501. <https://doi.org/10.7868/S0030403416020239>;
- Smirnov A., Kozlova M., Dneprovskii V. Two-photon excited diffraction grating: self-diffraction and nonlinear optical properties of colloidal CdSe/ZnS QDs // Optics and Spectroscopy. – 2016. – Т. 120, № 3. – С. 472-476; <https://doi.org/10.1134/S0030400X16020235>.
570. Smirnov A. M., Kozlova M. V., Dneprovskii V. S. Degenerate four-wave mixing and two-photon induced gratings in colloidal quantum dots CdSe/ZnS // SPIE Proceedings. – 2015. – Т. 9503. – С. 950304. <https://doi.org/10.1117/12.2178667>.
571. Liu X., Adachi Y., Tomita Y., Oshima J., Nakashima T., Kawai T. High-order nonlinear optical response of a polymer nanocomposite film incorporating semiconductor CdSe quantum dots // Optics Express. – 2012. – Т. 20, № 12. – С. 13457-13469.
572. Днепровский В., Жуков Е., Кабанин Д., Лясковский В., Ракова А., Wumaier Т. Нелинейное поглощение и преломление света в коллоидном растворе квантовых точек CdSe/ZnS при резонансном двухфотонном возбуждении // Физика твердого тела. – 2007. – Т. 49, № 2. – С. 352-356.
573. Gerdova I., Haché A. Third-order non-linear spectroscopy of CdSe and CdSe/ZnS core shell quantum dots // Optics Communications. – 2005. – Т. 246, № 1-3. – С. 205-212.
574. Rusakov K., Gladyschuk A., Rakovich Y. P., Donegan J., Filonovich S., Gomes M., Talapin D., Rogach A., Eychmüller A. Control of efficiency of photon energy up-conversion in CdSe/ZnS quantum dots // Optics and Spectroscopy. – 2003. – Т. 94, № 6. – С. 859-863.
575. Nyk M., Wawrzynczyk D., Szeremeta J., Samoc M. Spectrally resolved size-dependent third-order nonlinear optical properties of colloidal CdSe quantum dots // Applied Physics Letters. – 2012. – Т. 100, № 4. – С. 041102.
576. Принципы нелинейной оптики. / Шен И.: Наука, 1989. – 557 с.
577. Perlin E. Y. Nonlinear susceptibilities of quantum dots // Optics and Spectroscopy. – 2000. – Т. 88, № 3. – С. 390-396.
578. Eichler H. Laser-induced grating phenomena // Optica Acta: International Journal of Optics. – 1977. – Т. 24, № 6. – С. 631-642.
579. Козлова М. В., Смирнов А. М., Аль-Хужейри Р. М., Манцевич В. Н., Днепровский В. С. Неодимовый лазер с отрицательной обратной связью: подавление самосинхронизации, управление режимом синхронизации мод // Оптика и спектроскопия. – 2015. – Т. 119, № 2. – С. 323-328. <https://doi.org/10.7868/S0030403415070156>;

- Kozlova M., Smirnov A., Al-Khuzheyri R., Mantsevich V., Dneprovskii V. Neodymium laser with negative feedback: Suppression of self-mode-locking, control of mode-locking regime // *Optics and Spectroscopy*. – 2015. – Т. 119, № 2. – С. 306-310. <https://doi.org/10.1134/S0030400X15070152>.
580. Said A., Sheik-Bahae M., Hagan D. J., Wei T., Wang J., Young J., Van Stryland E. W. Determination of bound-electronic and free-carrier nonlinearities in ZnSe, GaAs, CdTe, and ZnTe // *JOSA B*. – 1992. – Т. 9, № 3. – С. 405-414.
581. Justus B., Tonucci R., Berry A. Nonlinear optical properties of quantum-confined GaAs nanocrystals in Vycor glass // *Applied physics letters*. – 1992. – Т. 61, № 26. – С. 3151-3153.
582. Laktaev I. D., Smirnov A. M. Inertialess and resonance nonlinearity in colloidal CdSe/ZnS quantum dots in the case of two-photon excitation of excitons // *SPIE Proceedings*. – 2020. – Т. 11358. – С. 1135825. <https://doi.org/10.1117/12.2565549>.
583. Smirnov A. M., Boriskin A. G., Dneprovskii V. S. Modeling of nondestructive method for doped semiconductor layer diagnostics and experimental realization in a colloidal quantum dots // *SPIE Proceedings*. – 2017. – Т. 10330. – С. 103301M. <https://doi.org/10.1117/12.2270277>.
584. Honold A., Schultheis L., Kuhl J., Tu C. Reflected degenerate four-wave mixing on GaAs single quantum wells // *Applied physics letters*. – 1988. – Т. 52, № 25. – С. 2105-2107.
585. Optical phase conjugation. / Fisher R. A.: Academic press, 2012. – 652 с.
586. Yajima T., Taira Y. Spatial optical parametric coupling of picosecond light pulses and transverse relaxation effect in resonant media // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 1979. – Т. 47, № 5. – С. 1620-1626.
587. Applied nonlinear optics. / Zernike F., Midwinter J. E.: Courier Corporation, 2006.
588. Abella I., Kurnit N., Hartmann S. Photon echoes // *Physical Review*. – 1966. – Т. 141, № 1. – С. 391.
589. He G. S., Yong K.-T., Zheng Q., Sahoo Y., Baev A., Rysanyanskiy A. I., Prasad P. N. Multi-photon excitation properties of CdSe quantum dots solutions and optical limiting behavior in infrared range // *Optics Express*. – 2007. – Т. 15, № 20. – С. 12818-12833.
590. Yao G.-x., Fu Z.-x., Zhang X.-y., Zheng X.-f., Ji X.-h., Cui Z.-f., Zhang H. Ultrafast carrier dynamics in CdSe/CdS/ZnS quantum dots // *Chinese Journal of Chemical Physics*. – 2011. – Т. 24, № 6. – С. 640.
591. Shen K., Vignale G. Interacting drift-diffusion theory for photoexcited electron-hole gratings in semiconductor quantum wells // *Physical Review Letters*. – 2013. – Т. 110, № 9. – С. 096601.
592. Janušonis J., Jansma T., Chang C., Liu Q., Gatilova A., Lomonosov A., Shalagatskyi V., Pezeril T., Temnov V., Tobey R. Transient grating spectroscopy in magnetic thin films: simultaneous detection of elastic and magnetic dynamics // *Scientific reports*. – 2016. – Т. 6, № 1. – С. 1-10.
593. Chiao R., Kelley P., Garmire E. Stimulated four-photon interaction and its influence on stimulated Rayleigh-wing scattering // *Physical Review Letters*. – 1966. – Т. 17, № 22. – С. 1158.
594. Lebowitz J., Lieb E. H. Existence of thermodynamics for real matter with Coulomb forces // *Physical Review Letters*. – 1969. – Т. 22, № 13. – С. 631.
595. Балтрамеюнас Р., Вайткус Ю. Ю., Данелюс Р., Пятраускас М., Пискаускас А. Применение динамической голографии для измерения времени когерентности одиночных пикосекундных импульсов света // *Квантовая электроника*. – 1982. – Т. 9, № 9. – С. 1921-1923.
596. Р. Балтрамеюнас Ю. В., Д. Велецкас, В. Гривицкас. Кинетика светоиндуцированного изменения оптических свойств Si при возбуждении ультракороткими импульсами неодимового лазера // *Физика полупроводников*. – 1977. – Т. 10. – С. 1159-1161.
597. Smirnov A. M., Tikhonov I. V., Mantsevich V. N., Dneprovskii V. S. Two-dimensional dynamic photonic crystal creation by means of three non-coplanar laser beams interference in colloidal CdSe/ZnS quantum dots solution // *Письма в ЖЭТФ*. – 2015. – Т. 102, № 4. – С. 240-244. <https://doi.org/10.7868/S0370274X15160043>;
- Smirnov A. M., Tikhonov I. V., Mantsevich V. N., Dneprovskii V. S. Two-dimensional dynamic photonic crystal creation by means of three non-coplanar laser beams interference in colloidal

- CdSe/ZnS quantum dots solution // JETP letters. – 2015. – Т. 102, № 4. – С. 212-216. <https://doi.org/10.1134/S0021364015160122>.
598. Lin S.-Y., Chow E., Hietala V., Villeneuve P. R., Joannopoulos J. Experimental demonstration of guiding and bending of electromagnetic waves in a photonic crystal // Science. – 1998. – Т. 282, № 5387. – С. 274-276.
599. Foresi J., Villeneuve P. R., Ferrera J., Thoen E., Steinmeyer G., Fan S., Joannopoulos J., Kimerling L., Smith H. I., Ippen E. Photonic-bandgap microcavities in optical waveguides // Nature. – 1997. – Т. 390, № 6656. – С. 143-145.
600. John S., Wang J. Quantum optics of localized light in a photonic band gap // Physical Review B. – 1991. – Т. 43, № 16. – С. 12772.
601. Benisty H., Weisbuch C., Labilloy D., Rattier M., Smith C., Krauss T., De La Rue R. M., Houdré R., Oesterle U., Jouanin C. Optical and confinement properties of two-dimensional photonic crystals // Journal of Lightwave Technology. – 1999. – Т. 17, № 11. – С. 2063-2077.
602. Kapitonov A., Gaponenko N., Bogomolov V., Prokofiev A., Samoilovich S., Gaponenko S. Photonic Stop Band in a Three-Dimensional SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> Lattice // physica status solidi (a). – 1998. – Т. 165, № 1. – С. 119-123.
603. Holland B. T., Blanford C. F., Stein A. Synthesis of macroporous minerals with highly ordered three-dimensional arrays of spheroidal voids // Science. – 1998. – Т. 281, № 5376. – С. 538-540.
604. Imhof A., Pine D. Ordered macroporous materials by emulsion templating // Nature. – 1997. – Т. 389, № 6654. – С. 948-951.
605. Смирнов А. М., Голинская А. Д., Ежова К. В., Манцевич В. Н., Днепровский В. С. Самодифракция на сформированном в коллоидном растворе квантовых точек динамическом фотонном кристалле // Письма в ЖЭТФ. – 2016. – Т. 104, № 10. – С. 683-688. <https://doi.org/10.7868/S0370274X16220045>;
- Smirnov A. M., Golinskaya A. D., Ezhova K. V., Mantsevich V. N., Dneprovskii V. S. Self-diffraction at a dynamic photonic crystal formed in a colloidal solution of quantum dots // JETP letters. – 2016. – Т. 104, № 10. – С. 674-678. <https://doi.org/10.1134/S0021364016220136>.
606. Smirnov A. M., Golinskaya A. D., Ezhova K. V., Kozlova M. V., Stebakova J. V., Valchuk Y. V. Creation technique and nonlinear optics of dynamic one-dimensional photonic crystals in colloidal solution of quantum dots // SPIE Proceedings. – 2017. – Т. 10228. – С. 102281C. <https://doi.org/10.1117/12.2265880>.
607. Ezhova K., Smirnov A. Modeling of self-diffraction from the induced aperture in colloidal quantum dots // SPIE Proceedings. – 2015. – Т. 9503. – С. 950315. <https://doi.org/10.1117/12.2178661>.
608. Smirnov A. M., Stebakova J. V., Mantsevich V. N., Dneprovskii V. S. Dynamic photonic crystal creation by means of non-coplanar laser beams interference in colloidal CdSe/ZnS quantum dots solution // AIP Conference Proceedings. – 2017. – Т. 1874, № 1. – С. 030024. <https://doi.org/10.1063/1.4998053>.
609. Электронная микроскопия тонких кристаллов. / Хирш П., Хови А., Николсон Р., Пэшли Д., Уэлан М. – Москва: М.: Мир, 1968. – 574 с.
610. Smirnov A. M., Ezhova K. V., Mantsevich V. N., Dneprovskii V. S. Dynamic photonic crystal in a colloidal quantum-dot solution: formation, structure analysis, and dimensionality switching // Optics Letters. – 2020. – Т. 45, № 8. – С. 2415-2418. <https://doi.org/10.1364/OL.389127>.
611. Smirnov A. M., Mantsevich V. N., Ezhova K. V., Tikhonov I. V., Dneprovskii V. S. Three-dimensional dynamic photonic crystal creation by four laser beams interference in colloidal quantum dots // SPIE Proceedings. – 2016. – Т. 9894. – С. 989400. <https://doi.org/10.1117/12.2227839>.
612. Ежова К. В., Смирнов А. М., Манцевич В. Н. Программа для моделирования картины самодифракции четырёх лазерных лучей на наведённом ими динамическом трёхмерном фотонном кристалле, а.с. №2017660469. – Россия: НИУ ИТМО, 2017.
613. Beane G. A., Gong K., Kelley D. F. Auger and carrier trapping dynamics in core/shell quantum dots having sharp and alloyed interfaces // ACS Nano. – 2016. – Т. 10, № 3. – С. 3755-3765.

614. Bae W. K., Park Y.-S., Lim J., Lee D., Padilha L. A., McDaniel H., Robel I., Lee C., Pietryga J. M., Klimov V. I. Controlling the influence of Auger recombination on the performance of quantum-dot light-emitting diodes // *Nature Communications*. – 2013. – T. 4, № 1. – C. 1-8.
615. Golinskaya A. D., Stebakova Y. V., Valchuk Y. V., Smirnov A. M., Mantsevich V. N. Dynamic photonic crystals dimensionality tuning by laser beams polarization changing // *SPIE Proceedings*. – 2017. – T. 10228. – C. 1022812. <https://doi.org/10.1117/12.2264933>.