

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Смирнов Александр Михайлович

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

Специальность 1.3.11 – Физика полупроводников

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Москва – 2022

Работа выполнена на кафедре физики полупроводников и криоэлектроники
физического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова

- Научный консультант** – *Днепровский Владимир Самсонович – доктор физико-математических наук, профессор*
- Официальные оппоненты** – *Тиходеев Сергей Григорьевич – доктор физико-математических наук, член-корреспондент РАН, физический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, профессор*
- Родина Анна Валерьевна – доктор физико-математических наук, профессор РАН, ФГБУН ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, главный научный сотрудник*
- Витухновский Алексей Григорьевич – доктор физико-математических наук, профессор, ФГБУН Физический институт имени П.Н. Лебедева РАН, высококвалифицированный главный научный сотрудник*

Защита диссертации состоится «___» _____ 2022 г. в 15 часов 00 минут на заседании диссертационного совета МГУ.013.5 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, 1, стр. 8, криогенный корпус, конференц-зал.

E-mail: perov@magn.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на сайте ИАС «ИСТИНА»: <http://istina.msu.ru/dissertations/...>

Автореферат разослан «___» _____ 20__ г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат физико-математических наук

Т.Б. Шапаева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность

На протяжении последних нескольких десятилетий особое внимание учёных, 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 ограничением движения носителей заряда и диэлектрическим усилением экситонов, что определяет особенности их энергетического спектра. 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. Стремительный рост исследований, посвящённых физике полупроводниковых квантовых точек (КТ), начался в 1980-х годах с выходом первых экспериментальных работ, описывающих оптические свойства нанокристаллов CuCl в стеклянной матрице [1, 2], и последовавших 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 разделённых 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; малую величину стоксова сдвига (единицы мэВ); времена затухания люминесценции 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). Данные свойства в совокупности определяют высокую квантовую эффективность ФЛ и могут увеличить производительность солнечных элементов, чувствительность сенсоров и эффективность источников света, а также снизить порог генерации лазеров. Немаловажным фактором возрастающего интереса учёных 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): нанопластины – 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 околорезонансном 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. При этом в объёмных полупроводниках нелинейная модуляция комплексной диэлектрической проницаемости может обуславливаться рядом процессов, такими как образование электронно-дырочной плазмы, заполнение доньев зон, перенормировка ширины запрещённой зоны, 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, определен как созданием устройств, основанных на их нелинейно-оптических свойствах, так и установлением величин оптических нелинейностей в исследуемых средах. 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 0,1–1 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 (короткими и 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 фотolumинесценции и нелинейно-оптического отклика коллоидных растворов легированных нанотетраподов CdSe и гетероструктурных нанотетраподов 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 $0,3 \div 10$ МВт/см² и смещением длины волны накачки в пределах линии неоднородно уширенного экситонного резонанса $1S_{n3/2} - 1S_e$.

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 МВт/см², 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, светодиодов, солнечных батарей, модуляторов добротности, а также в качестве активных лазерных сред, 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 ДФК. Таким образом, развитие физики ДФК может обеспечить единую платформу для решения различных задач обработки, передачи и преобразования 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 современные методы лазерной спектроскопии, позволили изучить как новые физические явления, так и особенности известных процессов в полупроводниковых наноструктурах. Для изучения свойств поглощающих и прозрачных наноструктур, особенностей нелинейно-оптических процессов, кинетических характеристик и определения величин нелинейностей применялись следующие экспериментальные методы:

1. Метод накачки и зондирования: накачка осуществлялась излучением лазеров с пассивной синхронизацией мод, активной модуляцией добротности и их гармониками; зондирование – импульсами пикосекундного континуума и люминесценцией органических красителей.

2. Метод самодифракции на наведённой лазерным излучением одномерной амплитудно-фазовой дифракционной решётке (ДР): нелинейно-оптический метод, основанный на сильной связи между электрическими и оптическими свойствами полупроводниковых материалов, позволяет устанавливать особенности неравновесных электронных процессов. При взаимодействии двух лазерных импульсов, 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 также брэгговская дифракция на заданной длине волны. Вклад от амплитудной и фазовой составляющих динамической ДР 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) 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 интерференционном поле может быть сформирован одномерный, двумерный или трёхмерный ДФК, соответственно, на котором возможна самодифракция создавших его волн, 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/см² 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/см² до 11 МВт/см² 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/см² 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, надёжность 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 диссертационной работы представлены в 42 публикациях, в том числе 38 в журналах, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus (9 из них российские журналы 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 диссертации представлен в конце автореферата.

Личный вклад автора заключался в постановке целей и задач исследований, в разработке и совершенствовании экспериментальных подходов, непосредственном проведении и руководстве проведением 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследования, представлены цели, задачи и выносимые на защиту положения. Аргументирована научная новизна, теоретическая и практическая значимость достигнутых результатов. Представлены сведения о методах исследования, степени достоверности и апробации результатов, структуре диссертации.

В главе 1 представлен обзор и анализ литературных данных, посвящённых оптическим, оптоэлектронным и нелинейно-оптическим свойствам 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.

В разделе 1.1 рассмотрены особенности формирования экситонных уровней при учёте квантово-размерного эффекта в нульмерных наноструктурах, раскрыто влияние тонкой структуры экситонов на оптические процессы в КТ CdSe, влияние свойств поверхности КТ CdSe на эффективность излучательной

рекомбинации, определена взаимосвязь формирования биэкситонов и трионов с темпом Оже-рекомбинации и мерцанием ФЛ в КТ CdSe.

В разделе 1.2 представлены данные об энергетической структуре экситонов в коллоидных нанопластинках CdSe, рассмотрен квантово-размерный эффект и эффект диэлектрического усиления экситонов, а также их влияние на увеличение энергии связи экситонов в нанопластинках. Кроме этого, представлены особенности формирования и ФЛ трионов, светлых и темных экситонов в нанопластинках.

В разделе 1.3 описаны основные оптические свойства несферических нанокристаллов (наностержней и нанотетраподов), легированных и гетероструктурных нанокристаллов в зависимости от типа локализации носителей заряда.

Раздел 1.4 посвящён нелинейно-оптическим явлениям в полупроводниках пониженной размерности. Раскрыты основные теоретические и экспериментальные данные об эффекте заполнения состояний, наведённом эффекте Штарка в коллоидных КТ, процессе заполнения фазового пространства экситонов в нанопластинках. Отдельно рассмотрены вопросы самодифракции на наведённых ДР и основные оптические особенности ДФК.

В разделе 1.5 представлены основные направления практического применения КТ и нанопластинок, после чего сформулированы выводы к Главе 1.

В главе 2 представлены результаты исследований нелинейной модуляции поглощения в коллоидных растворах КТ CdSe/ZnS и CdSe [A7, A11, A12, A17, A22, A23, A42].

В разделе 2.1 охарактеризованы КТ CdSe/ZnS с применением разработанной методики измерения спектров возбуждения фотолюминесценции (ВФЛ), оценено распределение по размерам исследуемых образцов КТ. Выбраны образцы КТ CdSe/ZnS539, CdSe/ZnS515 и CdSe/ZnS509 для осуществления возбуждения в резонанс и с отстройкой от длины волны экситонного перехода $1S_{h3/2} \rightarrow 1S_e$ (цифра в обозначении образцов) излучением вторых гармоник $Nd^{3+}:YAP$ и $Nd^{3+}:YAG$ лазеров.

В разделе 2.2 представлены результаты изучения нелинейной модуляции пропускания коллоидных КТ CdSe/ZnS в зависимости от их размера при однофотонном возбуждении экситонов. Измерения проводились специально разработанным методом накачки и зондирования при стационарном возбуждении экситонов излучением второй гармоники $Nd^{3+}:YAP$ -лазера [A7]. Спектры дифференциального пропускания (DT) рассчитывались при использовании измеренных спектров пропускания возбуждённого $T(\lambda, I)$ и невозбуждённого $T_0(\lambda)$ образца (Рисунок 1):

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

Для определения вклада эффекта заполнения состояний и эффекта Штарка в изменение поглощения было проведено численное моделирование пропускания исследуемых коллоидных растворов КТ с учётом обоих эффектов [А7]. Зависимость пропускания однородно уширенной линии $T(\lambda, I)$ можно записать в виде:

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

где α_0 – коэффициент поглощения, $z = 1$ мм – оптический путь кюветы с раствором КТ, I и I_s – интенсивность накачки и интенсивность насыщения поглощения ($I \approx 10$ МВт/см², $I_s \approx 3$ МВт/см²), $\delta = \frac{\omega - \omega_{21} + \Delta\varepsilon/\hbar}{\gamma_{21}}$ – отстройка частоты излучения возбуждающих импульсов от частоты основного экситонного перехода КТ ω_{21} , γ_{21} – полуширина линии поглощения, $\Delta\varepsilon$ – величина сдвига дискретных уровней в КТ под действием зарядово-индуцированного эффекта Штарка.

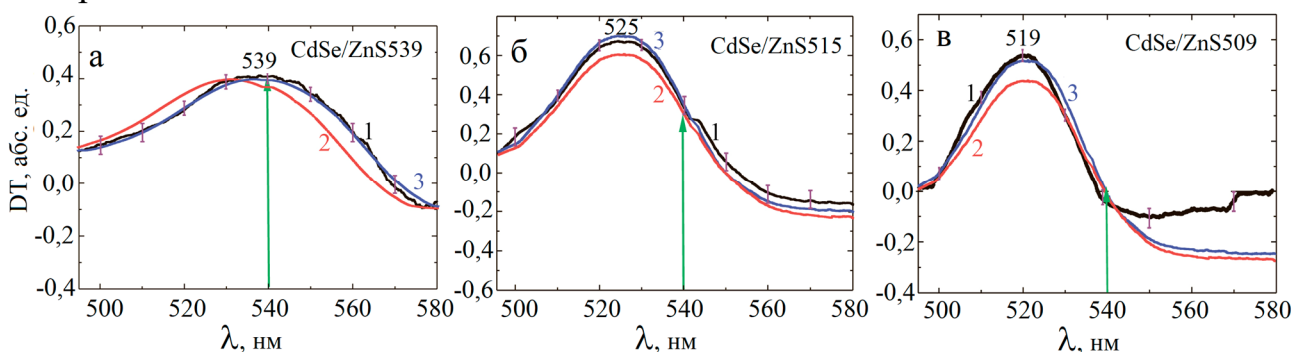


Рисунок 1 – спектры DT образцов КТ $CdSe/ZnS539$ (а), $CdSe/ZnS515$ (б), $CdSe/ZnS509$ (в): чёрная кривая – эксперимент, синяя кривая – расчёт с учётом только эффекта заполнения состояний, красная кривая – расчёт с учётом эффектов заполнения состояний и зарядово-индуцированного штарковского сдвига; зелёной стрелкой обозначена длина волны излучения второй гармоники $Nd:YAP$ -лазера ($\lambda = 540$ нм, $\tau = 10$ нс) [А7]

Штарковский сдвиг основного экситонного состояния E_1 одиночной КТ может быть вычислен при условии высоких потенциальных барьеров из соотношения [10, 11]: $\Delta\varepsilon = -\frac{1}{3} \left(\frac{4}{3\pi} \right)^4 \frac{(eFa)^2}{E_1}$, где a – радиус КТ, F – амплитуда электрического поля. Выявлено, что при резонансном возбуждении экситонного перехода $1S_{n3/2} - 1S_e$ в КТ $CdSe/ZnS539$ значение длинноволнового штарковского сдвига составило около 10 мэВ, при нерезонансном возбуждении в КТ $CdSe/ZnS515$ и $CdSe/ZnS509$ – около 7 мэВ. При резонансом возбуждении экситонов в КТ $CdSe/ZnS$ установлено, что эффект Штарка приводит к несущественному изменению поглощения, а при отстройке от резонанса основного экситонного перехода приводит к значительному росту поглощения [А17].

В разделе 2.3 определены особенности насыщения поглощения коллоидных растворов однокомпонентных КТ $CdSe542$ и $CdSe526$ при резонансном и нерезонансном возбуждении экситонов излучением второй

гармоники $Nd^{3+}:YAP$ -лазера, соответственно. При резонансном возбуждении раствора КТ CdSe542 (Рисунок 2а) установлено максимальное уменьшение поглощения на длине волны перехода $1S_{h3/2} \rightarrow 1S_e$ (цифра в обозначении образцов). При нерезонансном возбуждении раствора КТ CdSe526 (Рисунок 2б) максимальное уменьшение поглощения выявлено на длине волны, смещённой в длинноволновую область от экситонного перехода $1S_{h3/2} \rightarrow 1S_e$ и в коротковолновую область от длины волны накачки, что может указывать на основной вклад модуляции поглощения подансамбля КТ наибольшей концентрации в пределах линии однородного уширения [A28]. По спектрам ДТ была определена зависимость модуляции пропускания от интенсивности возбуждающих импульсов (Рисунок 2в). Из аппроксимации экспериментальных данных были оценены интенсивности насыщения экситонного перехода $1S_{h3/2} \rightarrow 1S_e$:

$$DT(I) = DT_{\max} \left(1 - \frac{1}{1 + \frac{I}{I_S}}\right), \quad (3)$$

которые составили $I_S = 0,3 \pm 0,1$ МВт/см² и $I_S = 0,7 \pm 0,1$ МВт/см² для коллоидных растворов КТ CdSe542 и CdSe526, соответственно. Обнаруженное различие I_S связано с разницей концентраций подансамблей КТ в растворах, соответствующих максимальному поглощению. По спектрам ДТ обнаружено уменьшение поглощения на длинах волн экситонных переходов $1P_{l1/2} \rightarrow 1P_e$ и $1P_{h3/2} \rightarrow 1P_e$ для обоих образцов. Просветление данных экситонных переходов объяснено поглощением энергии фотонов накачки возбуждёнными электронами (и дырками), находящимися на уровне $1S_e$ (и $1S_{h3/2}$), которые способствуют переходу носителей заряда на более высоколежащие энергетические уровни, а также безызлучательной Оже-рекомбинацией.

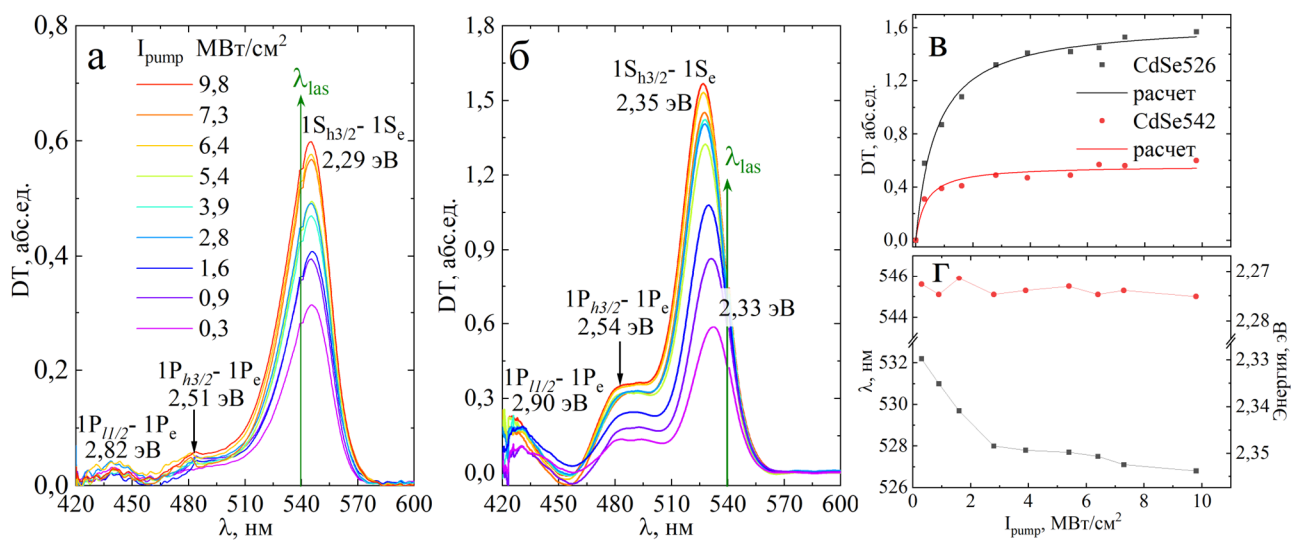


Рисунок 2 – спектры ДТ растворов КТ CdSe542 (а) CdSe526 (б) в зависимости от интенсивности импульсов накачки; зависимость амплитуды (в) и длины волны (энергии фотонов) (г) максимумов спектров ДТ от интенсивности накачки

Обнаруженный коротковолновый сдвиг спектров ДТ коллоидного раствора КТ CdSe526 при увеличении интенсивности накачки в исследуемом диапазоне интенсивностей составил ≈ 27 мэВ (Рисунок 2г), что соответствует величине энергии оптического продольного фонона (ЛО-фонона) в наноструктурах CdSe (25 мэВ). 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 [A28].

В третьей главе установлены нелинейные оптические свойства коллоидных растворов нанопластинок CdSe [A27, A33, A34, A35].

В разделе 3.1 представлены результаты исследований, посвящённых определению процессов, отвечающих за нелинейное изменение поглощения и ФЛ растворов нанопластинок CdSe толщиной 1,5 нм без оболочки [A25]. Установлено насыщение поглощения экситонных переходов, связанных с лёгкими и тяжёлыми дырками ($1hh - 1e$ и $1lh - 1e$), с ростом интенсивности возбуждающих импульсов третьей гармоники $Nd^{3+}:YAP$ лазера при заполнении фазового пространства экситонов (Рисунок 3). При аппроксимации экспериментальных данных Формулой (3) были рассчитаны значения интенсивностей насыщения экситонных переходов $1hh - 1e$ и $1lh - 1e$: $I_s^{hh} \approx 0,3$ МВт/см² и $I_s^{lh} \approx 0,1$ МВт/см², соответственно (Рисунок 3б). Трёхкратное превышение значения интенсивности насыщения поглощения экситонного перехода $1hh - 1e$ по сравнению с $1lh - 1e$ объяснено быстрой релаксацией дырок из подзоны лёгких дырок в подзону тяжёлых дырок, о чем также свидетельствует трёхкратное отличие амплитуды спектров ДТ. Отрицательные значения ДТ на длинах волн, соответствующих периферии экситонного перехода $1hh - 1e$ (светло-синий цвет на Рисунке 3а), свидетельствуют об уширении перехода $1hh - 1e$ преимущественно за счёт экситон-экситонного взаимодействия, которое начинает играть существенную роль при заполнении фазового пространства экситонов.

Обнаруженные уширение и красный сдвиг (24 мэВ) спектра ФЛ (Рисунок 3в) могут указывать на влияние излучательной рекомбинации трионов (заряженных экситонов), энергия связи которых на 20 мэВ меньше энергии связи экситонов в нанопластинках CdSe толщиной 3,5 монослоя [12]. Установлена тенденция к ограничению величины красного сдвига с характерной интенсивностью насыщения 0,4 МВт/см². Данное значение незначительно превосходит интенсивность насыщения экситонного перехода $1hh - 1e$ (0,3 МВт/см²), что может указывать на преимущественное переформирование экситонов в трионы при достижении интенсивности возбуждения, соответствующей заполнению фазового пространства экситонов [A25, A37]. Для

формирования трионов необходимо наличие свободных электрона или дырки, которые образуются в результате экситон-экситонного взаимодействия в процессе заполнения фазового пространства экситонов.

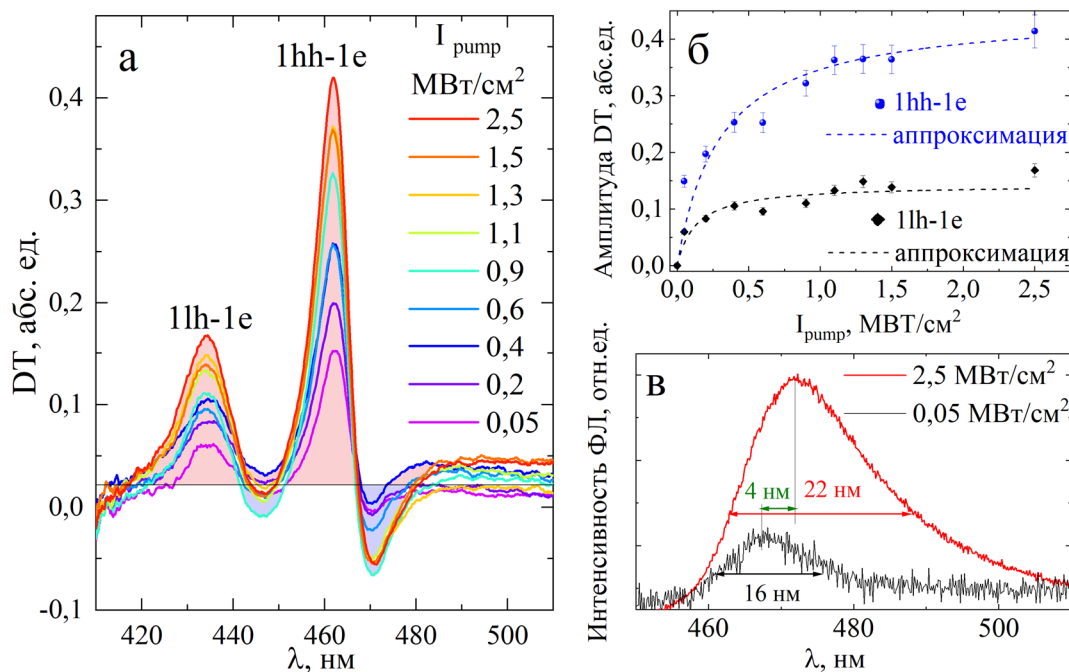
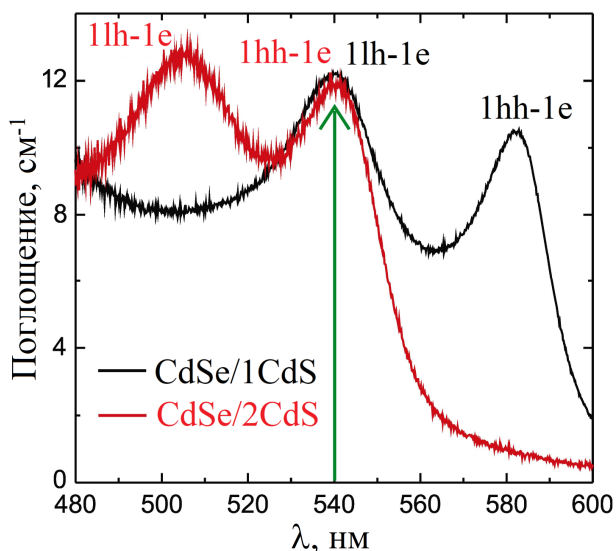


Рисунок 3 – а) спектры DT раствора нанопластинок CdSe при различной интенсивности возбуждающих импульсов ($\lambda = 360$ нм, $\tau = 9$ нс); б) амплитуда спектров DT в зависимости от интенсивности импульсов накачки; в) спектры ФЛ коллоидного раствора нанопластинок CdSe при интенсивности возбуждающих импульсов 0,05 МВт/см^2 и 2,5 МВт/см^2 [A25]

В разделе 3.2 обнаружено ненулевое значение DT и насыщение поглощения обоих экситонных переходов $1hh-1e$ и $1lh-1e$ в коллоидных нанопластинках CdSe/CdS независимо от того, какой из экситонных переходов возбуждался в резонанс [A24, A27] (Рисунок 4).

Рисунок 4 – спектр поглощения коллоидного раствора нанопластинок CdSe/1CdS (чёрная линия) и CdSe/2CdS (красная линия), зелёной стрелкой обозначена длина волны излучения второй гармоники Nd:YAP-лазера ($\lambda = 540$ нм, $\tau = 10$ нс) [A27]



При резонансном возбуждении экситонного перехода $1hh-1e$ в нанопластинках с одним монослоем оболочки CdSe/1CdS, помимо насыщения поглощения данного перехода ($I_S^{hh} = 0,9 \pm 0,2$ МВт/см^2), тенденцией к насыщению характеризуется и высоколежащий экситонный переход $1lh-1e$ ($I_S^{lh} = 1,9 \pm 0,3$ МВт/см^2) (Рисунок 5а). При интенсивности накачки более 4 МВт/см^2 экспериментально измеренные значения DT существенно

превосходят расчётные данные. Данная особенность совпадает с выходом на постоянное значение расчётной зависимости насыщения перехода $1hh - 1e$, что может подтверждать возможность преобразования экситонов, связанных с тяжёлыми дырками в высоколежащие экситоны, связанные с лёгкими дырками.

В условиях резонансного возбуждения экситонного перехода $1lh - 1e$ в нанопластинках с двумя монослоями оболочки $CdSe/2CdS$ интенсивность насыщения поглощения экситонных переходов $1hh - 1e$ и $1lh - 1e$ составила $I_S^{hh} = 2 \pm 0,3$ МВт/см² и $I_S^{lh} = 1 \pm 0,2$ МВт/см², соответственно (Рисунок 5б). Интенсивность насыщения поглощения перехода $1lh - 1e$ вдвое ниже интенсивности насыщения поглощения перехода $1hh - 1e$, что как и для однокомпонентных нанопластинок $CdSe$ объяснено преобразованием экситонов, связанных с лёгкими дырками $1lh - 1e$, в экситоны $1hh - 1e$. Таким образом возможно рассеяние не только экситонов, связанных с лёгкими дырками, до экситонов, связанных с тяжёлыми дырками, но и обратный процесс.

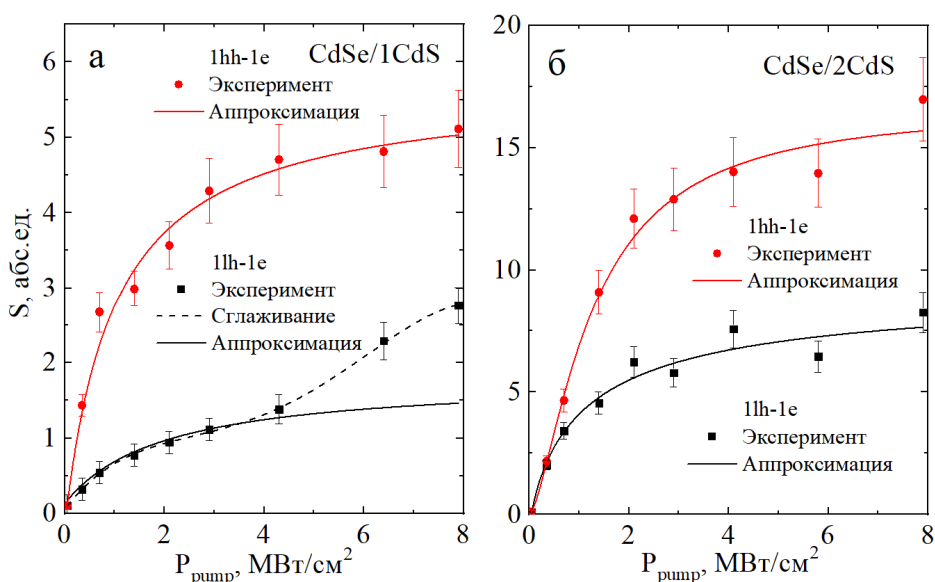


Рисунок 5 – зависимость площади максимумов спектров DT растворов нанопластинок $CdSe/1CdS$ (а) и $CdSe/2CdS$ (б) от интенсивности возбуждающих импульсов

С учётом данного предположения и с учётом насыщения (N_S - концентрация насыщения) уравнение баланса концентрации N_{hh} и N_{lh} экситонов $1hh - 1e$ и $1lh - 1e$, соответственно, в нанопластинках записывается:

$$\frac{N_{hh}}{\tau_{up}} \left(1 - \frac{N_{lh}}{N_S}\right) = \frac{N_{lh}}{\tau_{down}} \left(1 - \frac{N_{hh}}{N_S}\right), \quad (4)$$

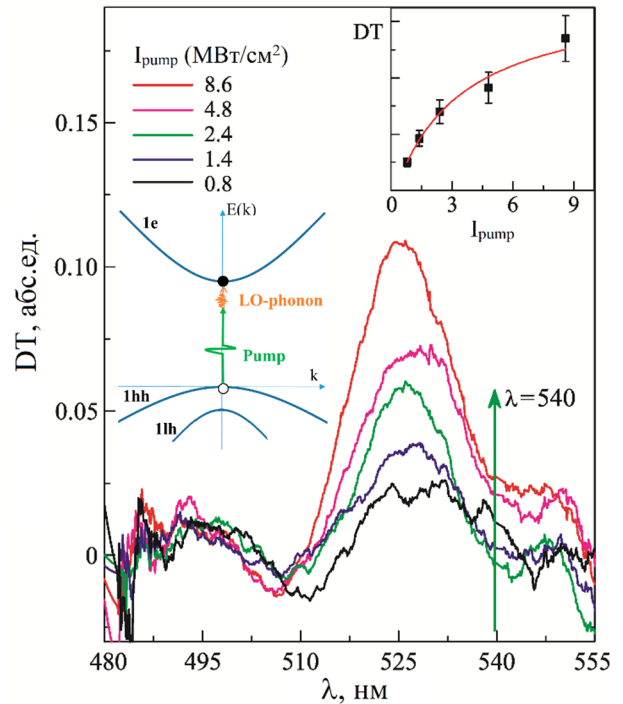
где предполагается, что самая быстрая временная характеристика соответствует времени рассеяния экситонов, связанных с лёгкими дырками, до экситонов, связанных с тяжёлыми дырками (τ_{down}), а обратный процесс характеризуется временем τ_{up} . Резонансное возбуждение экситонных переходов $1hh - 1e$ и $1lh - 1e$ характеризуется темпами генерации G_{hh} и G_{lh} , соответственно, которые при стационарном режиме возбуждения компенсируются рекомбинацией со средним временем жизни τ , и описывается кинетическим уравнением:

$$G_{hh} \left(1 - \frac{N_{lh}}{N_s}\right) + G_{lh} \left(1 - \frac{N_{hh}}{N_s}\right) = \frac{N_{hh} + N_{lh}}{\tau}. \quad (5)$$

Решение связанных уравнений (4) и (5) позволило определить концентрации экситонов, связанных с лёгкими и тяжёлыми дырками, как функции темпа генерации [A27]. При аппроксимации экспериментальных зависимостей $DT(P_{pump})$ были определены отношения временных параметров для коллоидных растворов нанопластинок CdSe1/CdS (CdSe2/CdS): $\tau_{up}/\tau_{down} = 19$ (5).

В разделе 3.3 было выявлено экситонное поглощение с участием фононов в коллоидных нанопластинках CdSe/CdS-а при возбуждении в длинноволновый край экситонного перехода $1hh - 1e$ [A8]. Недостаток энергии для межзонного поглощения фотонов, обладающих энергией 2,29 эВ, меньшей по сравнению с энергией перехода $1hh - 1e$ (2,36 эВ), компенсируется участием третьей частицы – LO-фононом, что приводит к уменьшению поглощения ввиду частичного заполнения фазового пространства экситонов (Рисунок 6). Помимо этого, в работе представлен расчёт нелинейного поглощения при условии участия LO-фонона, результаты которого согласуются с экспериментальными данными, что подтверждает вывод о существенной роли экситон-фононного взаимодействия в случае нерезонансного возбуждения нанопластинок CdSe/CdS-а.

Рисунок 6 – спектры DT раствора нанопластинок CdSe/CdS-а; зелёной стрелкой обозначена длина волны возбуждающих импульсов; на вставках представлены схема возбуждения экситонов с участием LO-фонона и зависимость максимума DT от интенсивности возбуждающих импульсов [A8]



В разделе 3.4 исследовано экситон-экситонное взаимодействие в нанопластинках CdSe/CdS. Формирование двух дополнительных максимумов в коротковолновой области спектров DT не зависит от режима возбуждения и разрешены как при резонансном, так и при нерезонансном возбуждении экситонных переходов $1hh - 1e$ и $1lh - 1e$ [A34] (Рисунок 7). Обнаруженные высокоэнергетичные пики в спектрах DT связаны с заполнением состояний, соответствующих электронно-дырочным переходам из спин-орбитально отщеплённой дырочной подзоны в подзону проводимости ($1so - 1e$) и из второй подзоны тяжёлых дырок в подзону проводимости ($2hh - 1e$). Измеренные амплитуды спектров DT как функции интенсивности накачки для экситонных

переходов $1hh - 1e$, $1lh - 1e$, $1so - 1e$ и $2hh - 1e$ характеризуются насыщением всех экситонных переходов в стационарном режиме возбуждения.

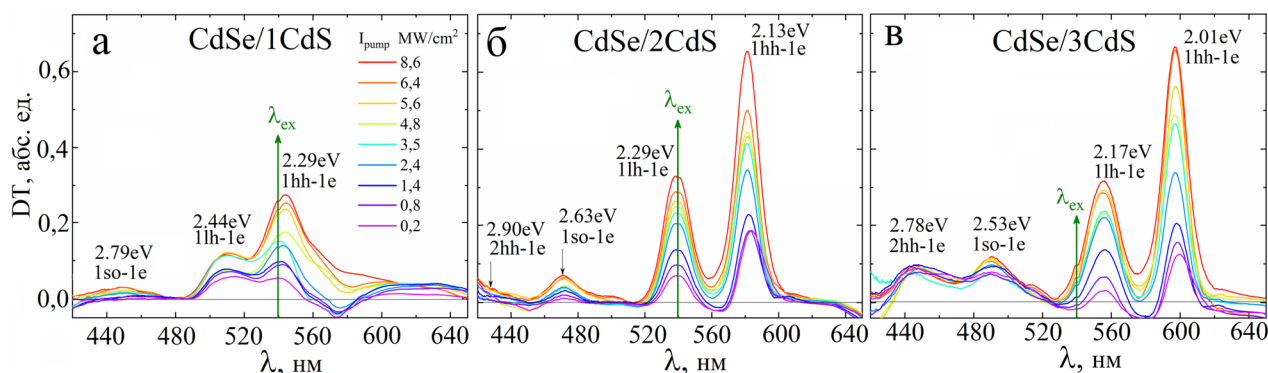
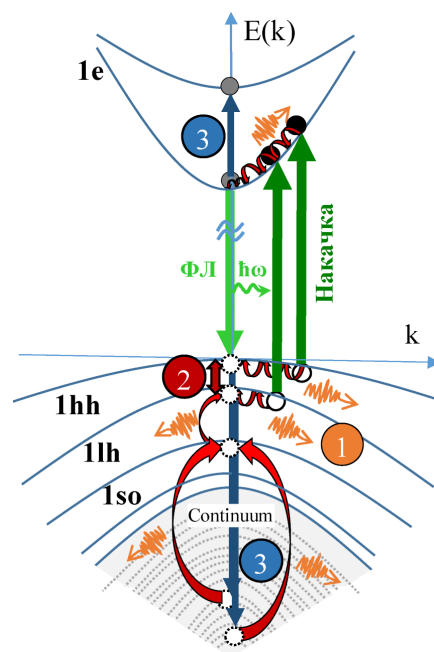


Рисунок 7 – спектры DT растворов нанопластинок CdSe/1CdS (а), CdSe/2CdS (б), CdSe/3CdS (в) при интенсивности импульсов накачки $0,2 \div 8,6$ МВт/см² (зелёной стрелкой обозначена длина волны возбуждающих импульсов второй гармоники Nd³⁺:YAP-лазера) [A34]

Выявленное уменьшение поглощения переходов $1so - 1e$ и $2hh - 1e$ объяснено процессом экситон-экситонного взаимодействия, вклад которого возрастает при достижении интенсивности накачки, соответствующей заполнению фазового пространства экситонов [13]. Экситон-экситонное взаимодействие, помимо образования трионов, влечёт ускоренную релаксацию экситонов, приводит к появлению электронно-дырочной плазмы в нанопластинках с быстрой пикосекундной релаксацией свободных носителей заряда в зонах (Рисунок 8).

Рисунок 8 – энергетическая схема возбуждения и релаксации экситонов в нанопластинках CdSe/CdS (цифрой 1 обозначен процесс дефазировки экситонов, вызванный взаимодействием с фононами, цифрой 2 – обмен энергией между состояниями экситонов, связанных с лёгкими и тяжёлыми дырками, цифрой 3 – процесс экситон-экситонного взаимодействия с образованием свободных электронов и дырок; красные стрелки обозначают термализацию носителей в зонах с участием фононов) [A34]



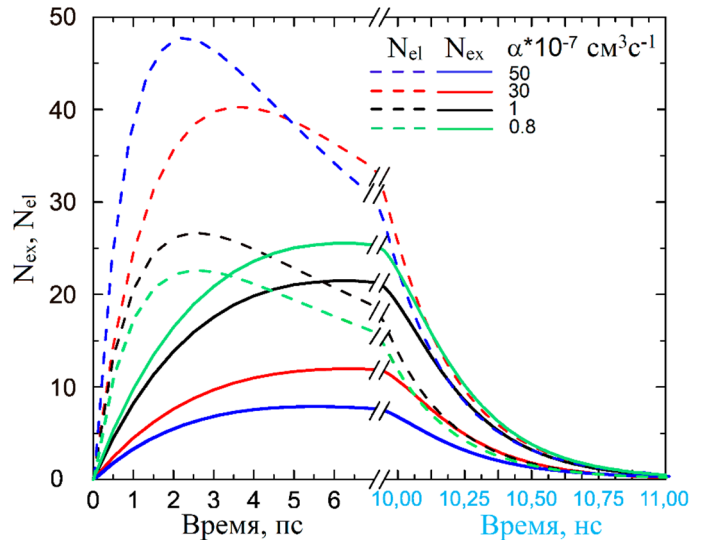
Для анализа рекомбинации при высокой плотности возбуждения, влекущей взаимодействие экситонов в коллоидных нанопластинках, были рассмотрены кинетические уравнения, описывающие экситон-экситонное и экситон-электронное взаимодействия. При комнатной температуре скорость генерации экситонов отличается от скорости генерации электронно-дырочных пар $G(t)$. Кинетические уравнения для концентраций экситонов (N_{exc}) и электронов (N_{el}) имеют вид [13]:

$$\frac{dN_{exc}}{dt} = \gamma_{exc} N_{el}^2 - \frac{N_{exc}}{\tau_{exc}} - \alpha N_{exc}^2, \quad (6)$$

$$\frac{dN_{el}}{dt} = G(t) - (\gamma_{el} + \gamma_{exc})N_{el}^2 - \frac{N_{el}}{\tau_{el}} + \frac{1}{2}\alpha N_{el}^2, \quad (7)$$

где, параметры τ_{exc} и τ_{el} характеризуют время распада экситонов, и время релаксации электронов, соответственно, γ_{el} описывает прямую рекомбинацию электронов, γ_{exc} относится к рекомбинации экситонов, α – константа, характеризующая процесс экситон-экситонного взаимодействия. Функция $G(t)$ описывает возбуждающий лазерный импульс. Рассчитанная динамика экситонов в нанопластинках характеризуется наличием насыщения (сплошные кривые, Рисунок 9), при этом максимальное количество экситонов на нанопластинку уменьшается по мере увеличения значения константы экситон-экситонного взаимодействия. Таким образом, сравнивая теоретические кривые с экспериментальными данными, была оценена величина константы экситон-экситонного взаимодействия в исследуемых нанопластинках $\alpha = 10^{-7} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$. Данное значение константы согласовано с максимально возможным количеством экситонов на каждую нанопластинку $\eta = S_{NPL} N_S \approx 20$, учитывающим концентрацию насыщения $N_S = \frac{7}{32} \frac{1}{\pi a_{2D}^2}$ [14] (где $a_{2D} = 30 \text{ \AA}$ – боровский радиус экситона в нанопластинке CdS) и площадь нанопластинки ($S_{NPL} \approx 3000 \text{ нм}^2$).

Рисунок 9 – эволюция концентрации электронов (пунктирные кривые) и экситонов (сплошные кривые) в нанопластинках в зависимости от величины коэффициента экситон-экситонного взаимодействия α ; разрыв разделяет этап начального роста концентрации электронов и экситонов непосредственно после начала воздействия лазерного импульса и этап релаксации после выключения лазерного импульса (для расчёта использовались следующие параметры: $N_{phot} = 10^3$ на нанопластинку, $\tau_{el} = 3 * 10^{-11} \text{ с}$, $\tau_{exc} = 5 * 10^{-10} \text{ с}$, $\gamma_{exc} + \gamma_{el} = 10^{-7} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$) [A34]



В разделе 3.5 исследовано нелинейное поглощение коллоидных нанопластинок CdSe с оболочкой CdS при однофотонном нестационарном возбуждении экситонов [A9]. Варьируя количество монослоёв оболочки CdS было реализовано, помимо нерезонансного возбуждения, резонансное возбуждение экситонов, связанных как с тяжёлыми, так и с лёгкими дырками, импульсами второй гармоники $Nd^{3+}:YAG$ лазера ($\lambda = 532 \text{ нм}$, $\tau = 35 \text{ пс}$). Определены величины интенсивностей насыщения поглощения коллоидных растворов нанопластинок CdSe при заполнении фазового пространства экситонов в зависимости от толщины оболочки CdS. При интенсивности

накачки, превышающей интенсивность насыщения в 3 раза, для образца с одним монослоем оболочки CdSe/1CdS было обнаружено увеличение поглощения, которое может свидетельствовать о росте влияния экситон-экситонного взаимодействия, приводящего к ускоренной релаксации и образованию электронно-дырочной плазмы, а также процесса передачи энергии от тяжёлых экситонов лёгким экситонам.

Раздел 3.6 посвящён изучению модуляции поглощения экситонных переходов в нанопластинках CdSe в зависимости от материала оболочки (CdS, ZnS и CdS/ZnS) при возбуждении экситонов $1hh - 1e$ импульсами второй гармоники $Nd^{3+}:YAP$ -лазера [A31]. Наименьшая модуляция поглощения установлена для коллоидного раствора нанопластинок CdSe с оболочкой ZnS, которая составила около 7%, что существенно ниже, чем в коллоидных растворах нанопластинок с оболочкой CdS и двойной оболочкой CdS/ZnS. Основной причиной малой амплитуды нелинейно-оптической модуляции в коллоидных нанопластинках CdSe с оболочкой ZnS может выступать образование большой плотности дефектов на границе полупроводниковых материалов при росте оболочки. Поверхностные дефекты служат центрами захвата электронов и дырок, что может приводить к ускоренной 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, $a = 5,345 \text{ \AA}$), в то время как постоянные решёток CdS (сфалерит, $a = 5,81 \text{ \AA}$) и CdSe достаточно близки. Кроме этого, формирование оболочки ZnS осуществляется согласно механизму Странского-Крастанова, в результате которого первый монослой оболочки полностью закрывает латеральные поверхности нанопластинок, а при последующем росте монослоев оболочки могут образовываться трёхмерные зародыши (островки) [15].

В **разделе 3.7** выявлено нелинейное уменьшение поглощения экситонных переходов в нанопластинках CdSe/2CdS в зависимости от их концентрации в коллоидном растворе при возбуждении экситонов в точке X двумерной зоны Бриллюэна (состояние E_1 [16]) наносекундными импульсами третьей гармоники $Nd^{3+}:YAP$ -лазера. Установлено, что экситоны, связанные с лёгкими дырками $1lh - 1e$, могут выступать в качестве резервуара для экситонов, связанных с тяжёлыми дырками за счёт процессов передачи энергии между экситонными состояниями. Впервые экспериментально удалось достичь перехода от режима ограничения поглощения к режиму оптического усиления в коллоидных растворах нанопластинок CdSe/CdS, изменяя концентрацию нанопластинок [A38].

Глава 4 направлена на исследование возможности управления ФЛ в ближней инфракрасной области коллоидных растворов нанотетрапедов CdSe в

зависимости от степени их легирования медью и интенсивности возбуждения, а также особенностей нелинейной ФЛ нанотетраподов CdTe/CdSe.

В разделе 4.1 определены особенности нелинейного поглощения и ФЛ слаболегированных медью коллоидных растворов нанотетраподов CdSe-Cu7 и CdSe-Cu50 при возбуждении импульсами второй гармоники $Nd^{3+}:YAP$ -лазера (число в обозначении образца указывает на количество введённого галогенида меди при коллоидном синтезе ν_{Cu} , мкмоль). Обнаружено, что интенсивность экситонной ФЛ линейно зависит от интенсивности накачки в исследуемом диапазоне интенсивностей, при этом интенсивность ФЛ, связанной с рекомбинацией через уровни меди, насыщается (Рисунок 10). Как и для нелегированных КТ CdSe, для исследуемых коллоидных растворов легированных нанотетраподов CdSe выявлен значительный рост пропускания на длине волны экситонного перехода $1S_{h3/2} \rightarrow 1S_e$, связанный с процессом заполнения состояний. Показано, что при увеличении количества введённых ионов меди в нанокристаллы CdSe возрастает интенсивность и интенсивность насыщения примесной ФЛ, что объяснено влиянием эффекта заполнения долгоживущих примесных состояний меди [A26]. При этом интенсивности насыщения поглощения перехода $1S_{h3/2} - 1S_e$ превосходят интенсивности насыщения медной ФЛ, что соответствует быстрому захвату возбуждённых носителей на долгоживущие уровни меди до их полного заполнения.

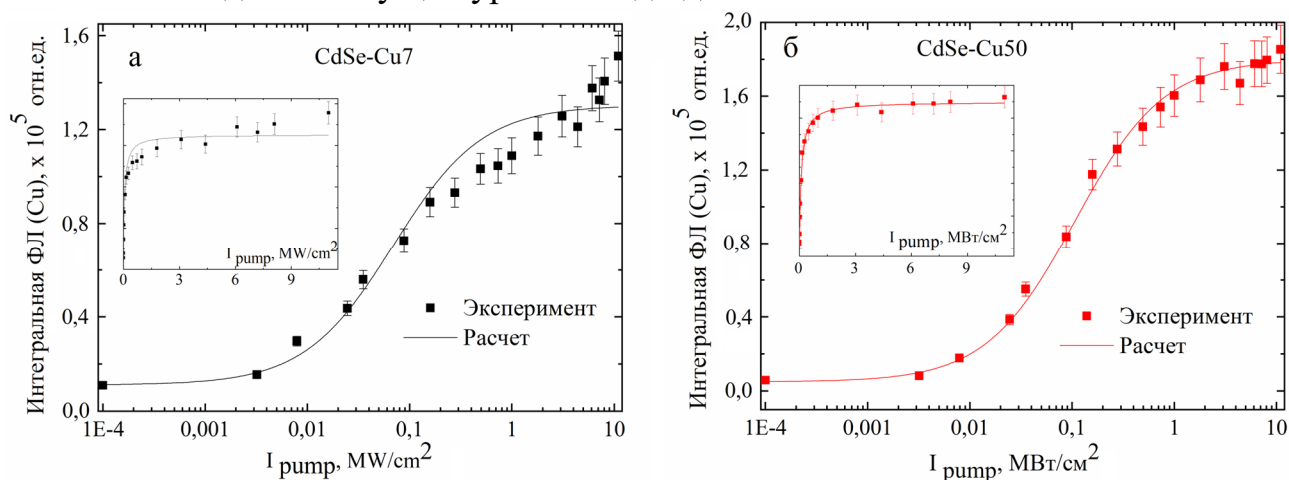


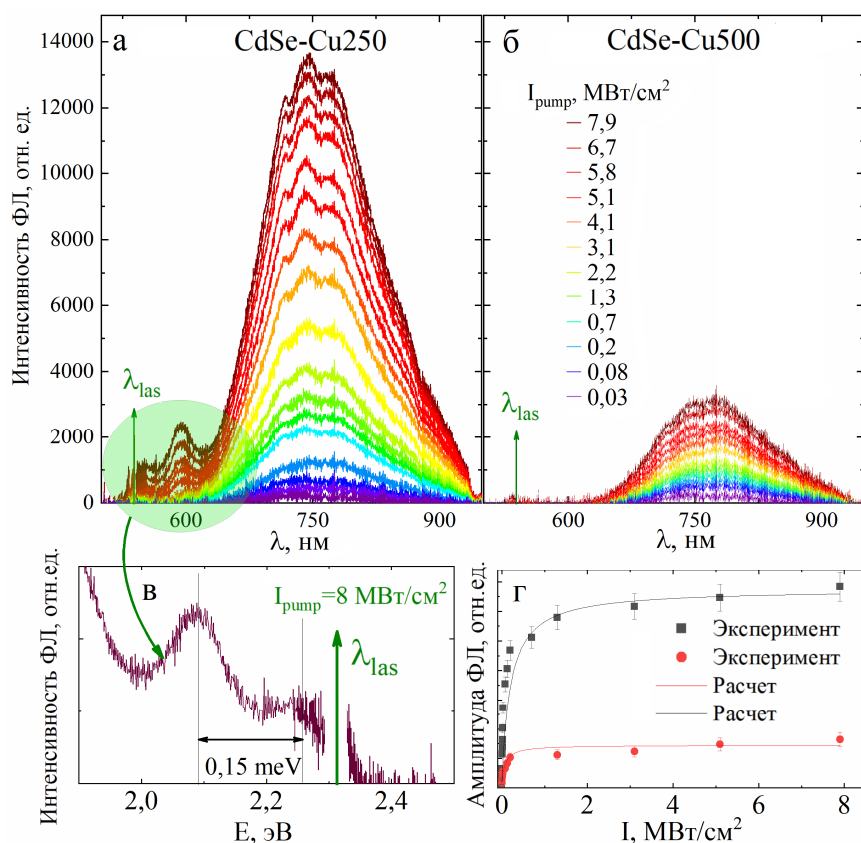
Рисунок 10 – зависимость интегральной интенсивности пиков медной ФЛ нанотетраподов, CdSe-Cu7 (а) и CdSe-Cu50 (б), от интенсивности возбуждающих импульсов в логарифмическом масштабе (на вставках представлены те же зависимости в линейном масштабе); значения интенсивности насыщения примесной ФЛ I_S^{PL} составили $0,07 \pm 0,01$ МВт/см² и $0,11 \pm 0,01$ МВт/см² для коллоидных растворов нанотетраподов CdSe-Cu7 и CdSe-Cu50, соответственно [A26]

В разделе 4.2 рассмотрены условия, приводящие к тушению примесной ФЛ и формированию индуцированного поглощения в высоколегированных медью коллоидных растворах нанотетраподов CdSe-Cu250 и CdSe-Cu500 (число в обозначении образца указывает на количество введённого галогенида меди при

коллоидном синтезе ν_{Cu} , мкмоль). Высоколегированные медью нанотетраподы CdSe 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 введении атомов меди в кристаллическую структуру нанокристалла, а также ухудшением его пассивации [A29].

Для обоих образцов высоколегированных нанокристаллов характерна доминирующая примесная полоса ФЛ, связанная с излучательной рекомбинацией носителей, захваченных на уровни меди (Рисунок 11 а, б).

Рисунок 11 – 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 (зелёная стрелка – длина волны накачки 540 нм); г) зависимость амплитуды ФЛ растворов нанотетраподов CdSe-Cu250 (чёрный цвет) и CdSe-Cu500 (красный цвет) от интенсивности возбуждающих импульсов – интенсивность насыщения примесной ФЛ $I_S^{PL} = 0,20 \pm 0,03$ МВт/см² и $I_S^{PL} = 0,35 \pm 0,05$ МВт/см², соответственно [A29]



С ростом интенсивности возбуждающих импульсов интенсивность примесной ФЛ увеличивается с последующим насыщением (Рисунок 11 г). При равных интенсивностях возбуждающих импульсов интенсивность примесной ФЛ коллоидных растворов нанотетраподов CdSe-Cu250 значительно превосходит интенсивность ФЛ образца CdSe-Cu500, несмотря на вдвое большее число введённых молей галогенида меди в последний раствор, на основании чего был сделан вывод о тушении примесной ФЛ при введении в коллоидный раствор нанокристаллов избыточного количества меди. Кроме этого, модуляция экситонного поглощения при резонансном возбуждении перехода $1S_{H3/2} - 1S_e$ наиболее выражена для образца CdSe-Cu250, что может быть связано с ростом темпа безызлучательной рекомбинации экситонов в нанотетраподах CdSe-Cu500

из-за увеличения количества дефектов (Рисунок 12). Обнаруженное просветление высокоэнергетичных переходов $1P_{h3/2} - 1P_e$ и $2S_{h1/2} - 1S_e$ (Рисунок 12 а, б) связано с заполнением уровня $1S_e$ и уровней $1P_e$, $1P_{h3/2}$, $2S_{h1/2}$ при поглощении возбуждёнными носителями, а также в результате Оже-рекомбинации.

Выявленное наведённое поглощение экситонного перехода $2S_{h3/2} - 1S_e$ (Рисунок 12 в, г) объяснено образованием индуцированного электрического поля, возникающего при заполнении носителями примесных уровней меди либо при разделении электронов и дырок в ядре и ножках нанотетрапода. Последнее подтверждено образованием двух пиков в спектре экситонной ФЛ, связанной с рекомбинацией электронов с дырками, заключёнными как в ядре, так и в ножках нанотетраподов (Рисунок 11 в). Наведённое поле, по-видимому, увеличивает силу осциллятора перехода $2S_{h3/2} - 1S_e$, в линейном случае обладающего существенно меньшей величиной по сравнению с переходами $1S_{h3/2} - 1S_e$ и $1P_{h3/2} - 1P_e$.

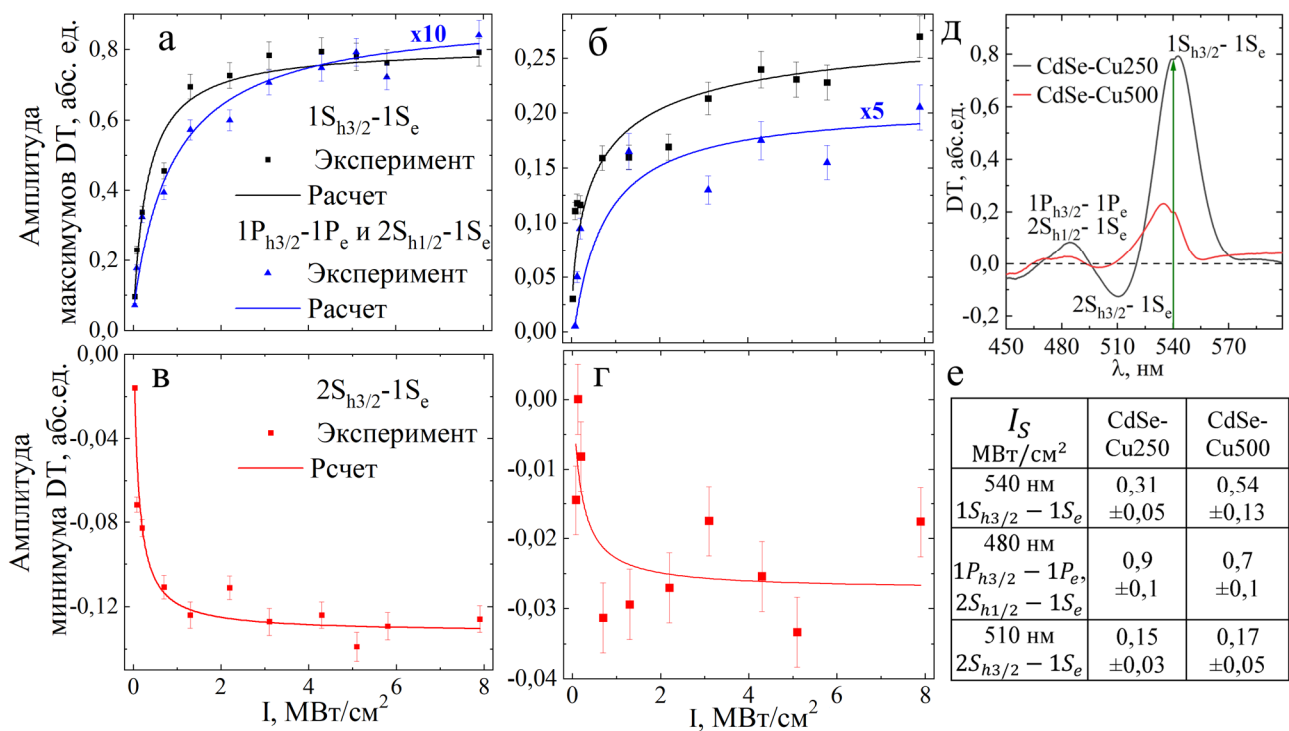


Рисунок 12 – зависимости амплитуд максимумов DT коллоидных растворов нанотетраподов CdSe-Cu250 (а) и CdSe-Cu500 (б) и зависимости амплитуд минимумов DT растворов нанотетраподов CdSe-Cu250 (в) и CdSe-Cu500 (г) от интенсивности накачки; д) спектры DT с обозначением экситонных переходов при интенсивности накачки 7,9 МВт/см² (зелёная стрелка); е) интенсивности насыщения соответствующих экситонных переходов [A29]

В разделе 4.3 были изучены особенности ФЛ и нелинейно-оптические свойства гетероструктурных нанотетраподов CdTe/CdSe при однофотонном возбуждении экситонов импульсами второй гармоники $Nd^{3+}:YAP$ -лазера [A36]. Спектры ФЛ характеризуются полосой, связанной с излучательной

рекомбинацией пространственно разделённых носителей заряда в разных компонентах нанотетраподов («charge-transfer» – СТ-состояния) и двумя дополнительными максимумами, соответствующими компонентам гетероструктурных нанокристаллов CdTe/CdSe при интенсивностях возбуждения, превышающих интенсивность насыщения непрямого экситонного перехода (Рисунок 13). Существование ФЛ отдельных компонент было подтверждено оптическими измерениями методом накачки и зондирования, которые позволили установить просветление экситонных переходов от обоих компонент нанокристалла. При этом, насыщение ФЛ непрямого экситонного перехода реализуется при интенсивностях накачки на порядок меньших по сравнению с насыщением экситонной ФЛ в компонентах нанотетрапода.

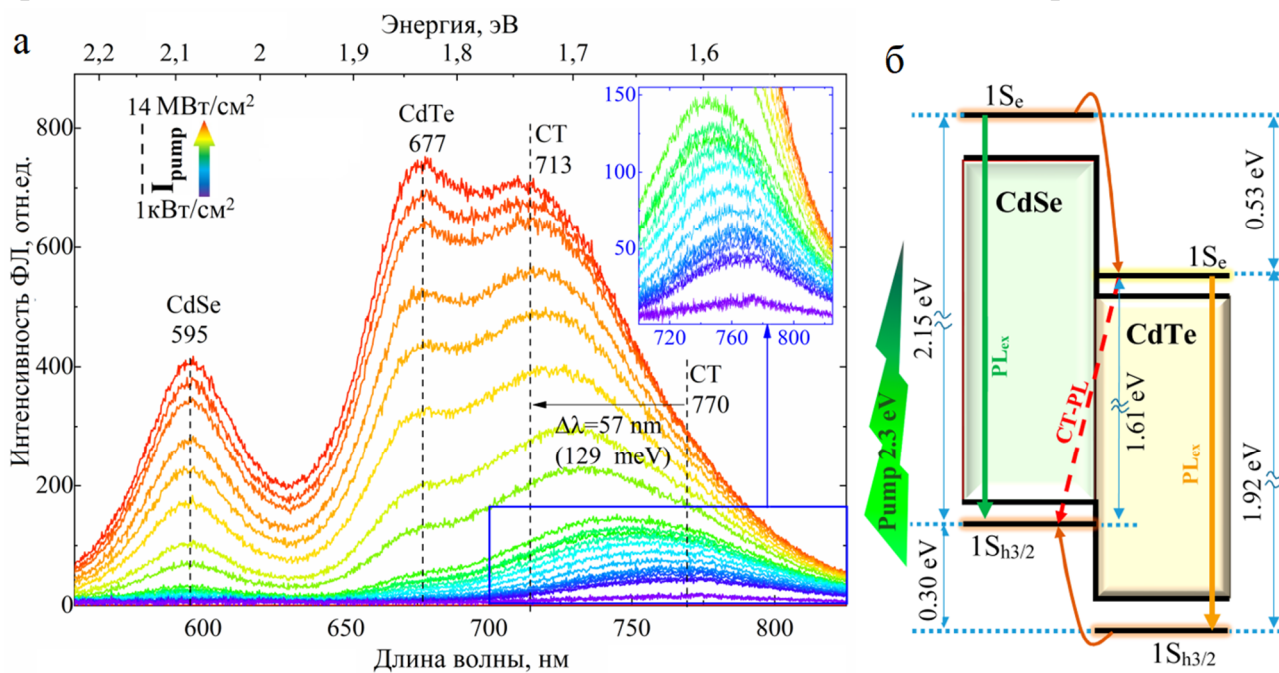


Рисунок 13 – а) спектры ФЛ коллоидного раствора нанотетраподов CdTe/CdSe для различных интенсивностей возбуждения (на вставке изображена ФЛ СТ-состояний при низких интенсивностях возбуждения); б) схематичное изображение уровней энергии гетероструктурного нанокристалла CdTe/CdSe типа-II: зелёная и оранжевая вертикальные стрелки, а также наклонная пунктирная красная стрелка относятся к 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 уровня $1S_e$, локализованного в компоненте CdTe, и дырок с уровня $1S_{h3/2}$, локализованного в компоненте CdTe до уровня $1S_{h3/2}$, локализованного в компоненте CdSe [A36]

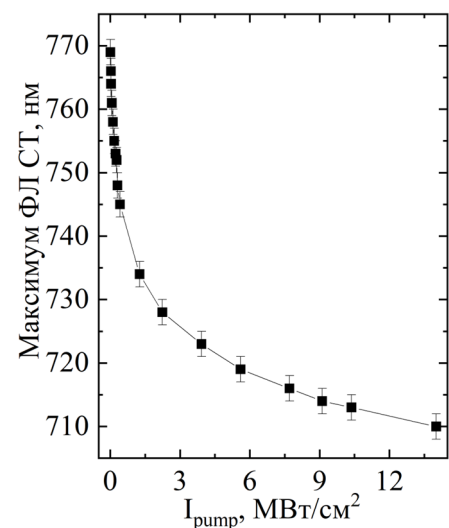
Был выявлен зависящий от интенсивности накачки значительный синий сдвиг максимума ФЛ СТ-состояний ($\Delta\lambda = 57 \pm 1$ нм или $\Delta E = 129 \pm 5$ мэВ) (Рисунок 13а), который объяснён ростом радиуса экситона при заполнении фазового пространства экситонов [A36]. Ножки тетраподных гетероструктур можно рассматривать как одномерные наноструктуры. Для реальной квантовой нити (или наностержня) 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 рассчитывается по формуле $a_{exc}^{1D} = \frac{1}{2} \sqrt[3]{a_{ex}^{3D} d^2}$, а энергия связи экситона – $E_{exc}^{1D} = \frac{e^2}{\sqrt{\epsilon_s \epsilon_I} d} \sqrt{2 \log \frac{\epsilon_s}{\epsilon_I}}$ (где a_{exc}^{3D} – радиус экситона в объёмном полупроводнике, d – диаметр ножки тетрапода, e – заряд электрона, ϵ_s – диэлектрическая проницаемость полупроводника и ϵ_I – диэлектрическая проницаемость изолятора, окружающего полупроводниковую наноструктуру) [17]. Радиус экситона в исследуемой наногетероструктуре был оценен $a_{exc}^{1D} \approx 1,8$ нм с энергией связи $E_{exc}^{1D} \approx 0,13$ эВ при низкой плотности экситонов.

Используя формулу для потенциала взаимодействия электрона и дырки в квантовой нити [17], которая линейно зависит от межчастичного расстояния z было оценено отношение энергий связи экситона при слабом возбуждении и при наличии эффекта заполнения фазового пространства: $\frac{E_{exc}^{max}(z_{min})}{E_{exc}^{min}(z_{max})} = \frac{\left(\sqrt{2 \log \frac{\epsilon_s}{\epsilon_I} - \frac{|\epsilon_I| z_{min}|}{\epsilon_s d}}\right)}{\left(\sqrt{2 \log \frac{\epsilon_s}{\epsilon_I} - \frac{|\epsilon_I| z_{max}|}{\epsilon_s d}}\right)} \approx 10$, где использовались следующие параметры: $z_{min} = a_{exc}^{1D} = 1,8$ нм – радиус экситона в квантовой нити CdSe 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 снижается примерно с 0,13 эВ до 0,01 эВ, что согласуется с экспериментальным результатом.

Тенденция стремления максимума длины волны ФЛ СТ-состояний к постоянному значению с ростом интенсивности возбуждения (Рисунок 14) непосредственно может свидетельствовать об образовании свободных электронов и дырок в нанотетраподах. Их энергия связи стремится к нулю для высокой плотности возбуждённых носителей в нанокристаллах.

Рисунок 14 – зависимость длины волны максимума ФЛ СТ-состояний от интенсивности накачки [А36]



Важно отметить, что положение максимума ФЛ СТ-состояний и величина зависящего от накачки синего сдвига могут изменяться варьированием диаметра ножек нанотетраподов.

Глава 5 посвящена особенностям процессов самодифракции лазерных

импульсов в коллоидных растворах КТ CdSe/ZnS [A1, A10, A11, A12].

В разделе 5.1 обнаружена и исследована самодифракция двух ультракоротких лазерных импульсов ($\lambda = 532 \text{ нм}, \tau = 35 \text{ пс}$) на сформированной ими нестационарной ДР при однофотонном резонансном возбуждении экситонов в КТ CdSe/ZnS509 (коллоидный раствор, линейное пропускание около 3%), сопровождаемая самодифракцией на наведённом канале прозрачности [A2, A39]. Образование канала прозрачности и наведённой ДР в коллоидном растворе КТ объяснено сосуществующими и конкурирующими процессом насыщения поглощения перехода $1S_{h3/2} \rightarrow 1S_e$ и длинноволновым штарковским сдвигом спектра экситонного поглощения (подробно рассмотрено в разделе 2.1).

При взаимодействии двух лазерных импульсов I_0 в коллоидном растворе КТ образуются импульсы $I_{\pm 0}, I_{\pm 1}$ и $I_{\pm 2}$, относящиеся к 0-ому, 1-ому и 2-ому порядку самодифракции на наведённой амплитудной нестационарной ДР с периодом $\Lambda = \frac{\lambda}{2 \sin(\theta/2)} \approx 1,46 \text{ мкм}$ (угол пересечения $\theta = 21^\circ$, Рисунок 15).

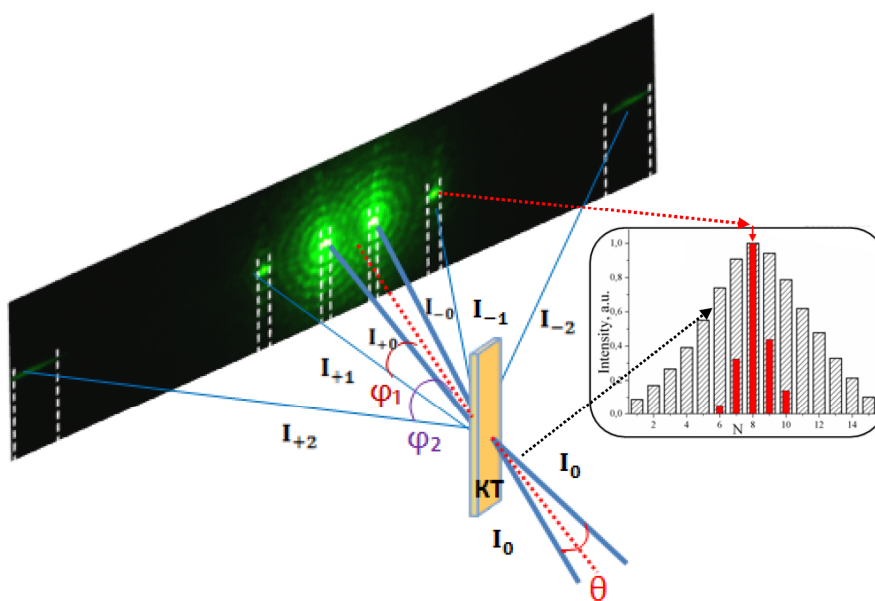
Периодическая модуляция поглощения возникает в наведённом интерференционном поле двух взаимодействующих плоских волн при заполнении экситонных состояний и низкочастотного штарковского сдвига экситонного поглощения КТ CdSe/ZnS509. Экспериментально измеренные значения углов распространения порядков самодифракции $\varphi_0 \approx 10,5^\circ, \varphi_1 \approx 33^\circ$ и $\varphi_2 \approx 67^\circ$ соответствуют расчётным значениям $\varphi_m = \arcsin \left[(2m + 1) \sin \frac{\theta}{2} \right]$ при $m = 1, 2$ и 3 .

При нелинейной модуляции поглощения может проявляться нелинейная модуляция показателя преломления, существенно возрастающая при отстройке частоты возбуждающего излучения вблизи однородно уширенного оптического резонанса. Таким образом, становится возможным формирование помимо нестационарной амплитудной ДР – фазовой ДР, ввиду периодической нелинейной модуляции (уменьшения) показателя преломления исследуемого коллоидного раствора КТ.

Изображения лучей, прошедших через раствор КТ CdSe/ZnS509, совпадающих по направлению с создающими ДР лучами, характеризуются формированием дифракционных колец, типичных для дифракции Френеля на круглой диафрагме (Рисунок 15). Измеренное распределение интенсивности по поперечному сечению данных лучей, образование минимума или максимума интенсивности в центре, а также число и интенсивность дифракционных колец обуславливается интенсивностью возбуждающих импульсов. Образование дифракционных колец соответствует процессу их самодифракции на динамической круглой апертуре в результате формирования канала

прозрачности, радиус которого определяется интенсивностью возбуждающих импульсов [A1, A15, A39].

Рисунок 15 – схема возбуждения наведённой ДР в коллоидном растворе КТ CdSe/ZnS509 с образованием самодифрагированных лучей; на фотографии отображена дифракционная картина, образующаяся при самодифракции лазерных импульсов; на вставке представлена измеренная гистограмма относительной



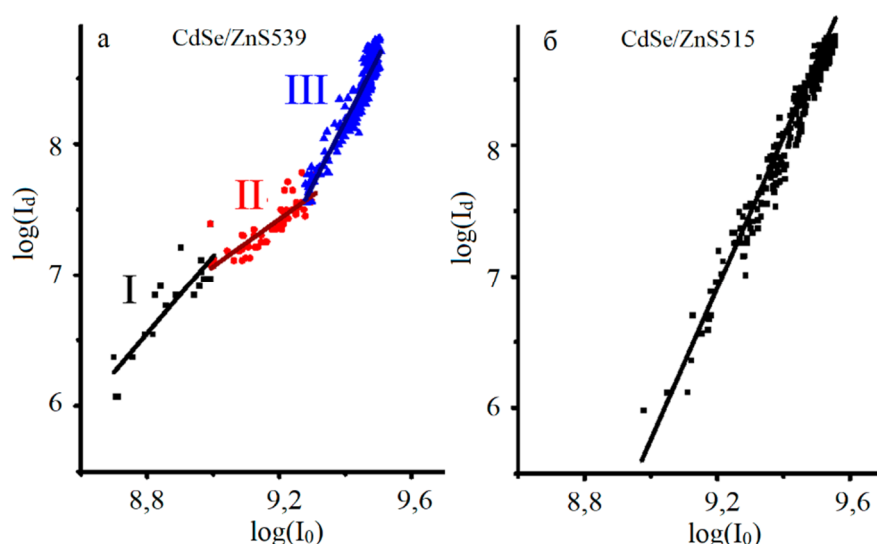
интенсивности падающих (заштрихованные прямоугольники) и самодифрагированных (красные прямоугольники) импульсов

В разделе 5.2 исследован процесс самодифракции на наведённой в коллоидном растворе КТ дифракционной решётке в случае, когда суммарная энергия двух фотонов возбуждающего её пикосекундного лазерного излучения отстроена как в длинноволновую (CdSe/ZnS515), так и в коротковолновую (CdSe/ZnS539) область от резонансной частоты основного экситонного перехода. Выявлены сосуществующие и конкурирующие процессы, ответственные за возникновение как фазовой, так и амплитудной ДР [A3, A5, A14, A 23, A32].

Для определения физических процессов, влияющих на формирование наведённой ДР и эффективность самодифракции, были измерены зависимости логарифмов интенсивности самодифрагированных импульсов от логарифмов интенсивности падающих импульсов для образцов КТ CdSe/ZnS539 и КТ CdSe/ZnS515. При умеренных значениях интенсивности возбуждающих импульсов ($I_0 = 0,5 \div 1 \text{ ГВт/см}^2$) экспериментально измеренная кубическая зависимость для КТ CdSe/ZnS539 (Рисунок 16а) указывает на процесс ВЧВВ [18, 19] в прозрачной нелинейной среде с большим значением кубической нелинейности $\chi^{(3)}$ (в данном случае энергия экситонного перехода $1P_{h3/2} - 1P_e$ в КТ CdSe/ZnS539 совпадает с суммарной энергией двух фотонов лазерного излучения 2,33 эВ). Модуль $\chi^{(3)}$ и нелинейное изменение показателя преломления при ВЧВВ резко возрастает при промежуточных резонансах, когда один из виртуальных уровней энергии совпадает с реальным [20, 21]. Установлено значительное индуцированное изменение показателя преломления

$\Delta n = \frac{12\pi^2}{cn_0^2} Re\chi^{(3)} I_0 \approx 10^{-3}$, которое ответственно за формирование фазовой ДР.

Рисунок 16 – 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 – $\gamma \approx 5,7$) [A5]



Зависимость

интенсивности самодифрагированных импульсов для КТ CdSe/ZnS515 (Рисунок 16б, $\gamma \approx 5,7$) связана с увеличением двухфотонного поглощения при приближении энергии двух фотонов лазерного излучения к резонансу экситонного поглощения из-за красного штарковского сдвига спектра экситонного поглощения. Резонансный вклад в значение кубической восприимчивости $\chi^{(3)}$ и соответствующее изменение показателя преломления возрастают при приближении энергии экситонного перехода $1P_{h3/2} - 1S_e$ к суммарной энергии двух фотонов лазерного излучения в КТ CdSe/ZnS515, в то время как в КТ CdSe/ZnS539 красный штарковский сдвиг экситонного поглощения при увеличении интенсивности возбуждающих импульсов (Рисунок 16а, часть II) приводит к уменьшению скорости роста интенсивности самодифрагированных импульсов из-за увеличения разницы энергии между суммарной энергией двух фотонов и энергией экситонного перехода, а также из-за возможного эффекта ограничения двухфотонного поглощения [A3].

Показатель степенной функции интенсивности самодифрагированных импульсов от интенсивности возбуждающих импульсов при больших уровнях возбуждения выше пятой степени (Рисунок 16а, часть III) объяснён дополнительным процессом поглощения на двухфотонно возбуждённых носителях, который может приводить к формированию не только фазовой, но и амплитудной ДР. С увеличением интенсивности возбуждающих импульсов существенную роль в изменение нелинейного показателя преломления за счёт связанных электронов начинает играть поглощение на двухфотонно возбуждённых носителях (поглощение Друде): $\Delta n \equiv \Delta n^b + \Delta n^f$, 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 $\xi < 0$ [22], [A5].

Раздел 5.3 посвящён ВЧВВ в геометрии на отражение в растворе КТ CdSe/ZnS515 при резонансном возбуждении экситонов [A20]. Кроме двух лучей $I_{\pm 0}$ на выходе из кюветы с коллоидными КТ, сохраняющих направление распространения входных лучей I_0 , обнаружены лучи $I_{\pm 1}$ и $I_{\pm 2}$. Образование лучей в прямой геометрии $I_{\pm 1}$ можно объяснить как самодифракцией лучей I_0 на динамической одномерной ДР, так и вынужденным четырехволновым взаимодействием [A14]. Образование лучей в обратном направлении объяснено ВЧВВ в геометрии на отражение. Расчёты обратного сигнала основаны на предположении, что отдельные источники, возбуждаемые падающими полями ответственные за нелинейную поляризацию, находятся точно в фазе. Когерентное нелинейное излучение, создаваемое в тонком слое, представляет собой интегральное излучение всей плоскости в пределах толщины слоя.

В разделе 5.4 был предложен и реализован метод измерения длительности пикосекундных импульсов, основанный на процессе самодифракции на наведённой в коллоидном растворе КТ CdSe/ZnS539 дифракционной решётке [A12].

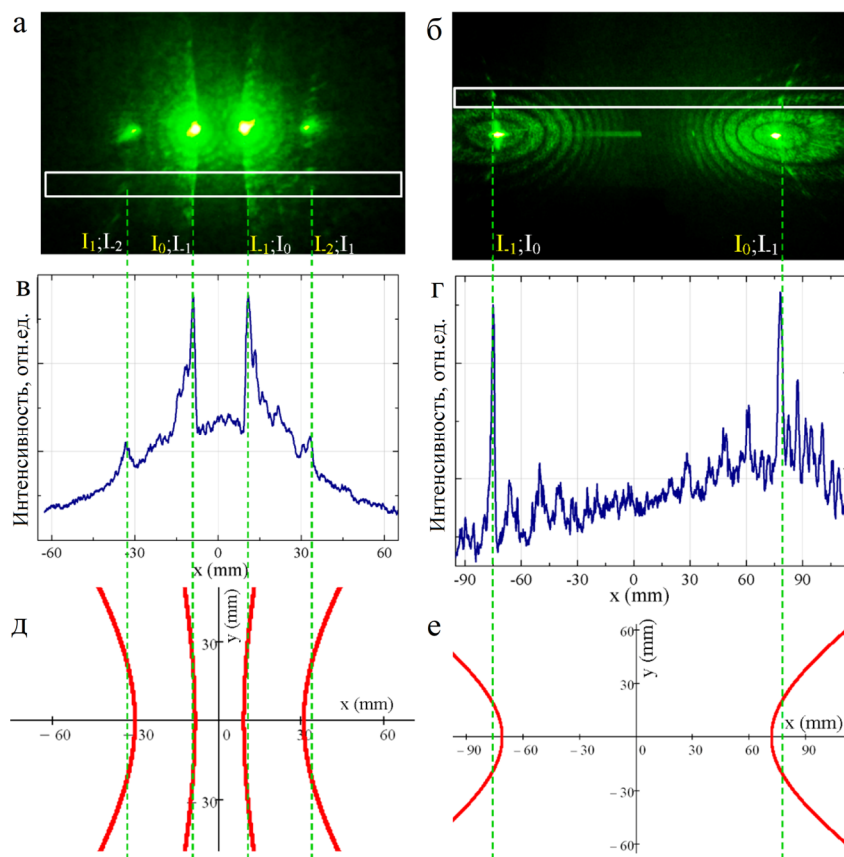
В разделе 5.5 было осуществлено измерение кинетики релаксации экситонов в коллоидных КТ CdSe/ZnS539 при зондировании наведённой ДР пробным импульсом I_3 с регулируемой временной задержкой (t) относительно возбуждающих импульсов I_1 и I_2 : $I_{+1}(t) \sim I_A \exp\left\{-\frac{t}{\tau_1}\right\} + I_B \exp\left\{-\frac{t}{\tau_2}\right\}$, где I_{+1} – интенсивность первого порядка дифракции импульса I_3 , τ_1 и τ_2 – быстрая и медленная компонента экспоненциального распада экситонов, соответственно, I_A и I_B – константы, определяющие вклад каждой из компонент. При умеренной интенсивности импульсов, формирующих ДР, $I_1 = I_2 \approx 0,19$ ГВт/см² ($\lambda = 532$ нм, $\tau = 35$ пс) преобладает медленная составляющая $\tau_2 = 2,0 \pm 0,5$ нс ($I_B \approx 16$ МВт/см²) по сравнению с вдвое меньшим вкладом быстрой составляющей релаксации $\tau_1 = 0,16 \pm 0,06$ нс ($I_A \approx 9$ МВт/см²). При значениях интенсивности импульсов $I_1 = I_2 \approx 0,28$ ГВт/см², формирующих одномерную ДР, двухэкспоненциальный спад характеризуется преобладающей начальной быстрой компонентой $\tau_1 = 0,12 \pm 0,02$ нс ($I_A \approx 35$ МВт/см²) и медленной компонентой $\tau_2 = 2,9 \pm 0,5$ нс с весом $I_B \approx 15$ МВт/см². Равное значение веса I_B медленной компоненты релаксации τ_2 для двух различных интенсивностей возбуждающих импульсов указывает на определяющую роль излучательной рекомбинации при наличии в каждой КТ из раствора не более одной электронно-дырочной пары. Значение веса I_A быстрой компоненты релаксации τ_1 существенно зависит от интенсивности импульсов, формирующих наведённую ДР. Обнаруженные особенности кинетики возбуждённых экситонов в исследуемых КТ CdSe/ZnS539 объясняются излучательной рекомбинацией экситонов [A13] с характерным временем τ_2 и безызлучательной Оже-

рекомбинацией [A10, A13] с временем τ_1 , а также захватом электронов или/и дырок на поверхностные состояния.

В главе 6 предложен и реализован метод создания одномерных, двумерных и трёхмерных перестраиваемых динамических фотонных кристаллов с помощью двух, трёх и четырёх взаимодействующих некопланарных лазерных импульсов, соответственно.

Раздел 6.1 посвящён определению оптических особенностей одномерных ДФК, создаваемых в растворах КТ CdSe/ZnS539 при резонансном возбуждении основного экситонного перехода двумя взаимодействующими лазерными импульсами [A18]. На выходе из кюветы с коллоидными КТ кроме двух лучей, распространяющихся в направлении входных лучей, обнаружено излучение, распространяющееся вдоль образующих конусов, вершины которых расположены в области сформированного фотонного кристалла (при сечении плоскостью экрана – гиперболы, Рисунок 17) [A2].

Рисунок 17 – измеренное (а и б) распределение интенсивности самодифрагированных лучей на одномерном ДФК, сформированном при взаимодействии двух лазерных лучей 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 самодифрагированных на одномерном ДФК импульсов (угол пересечения лазерных лучей $\theta=20^\circ$ и $\theta=110^\circ$, соответственно) [A2]

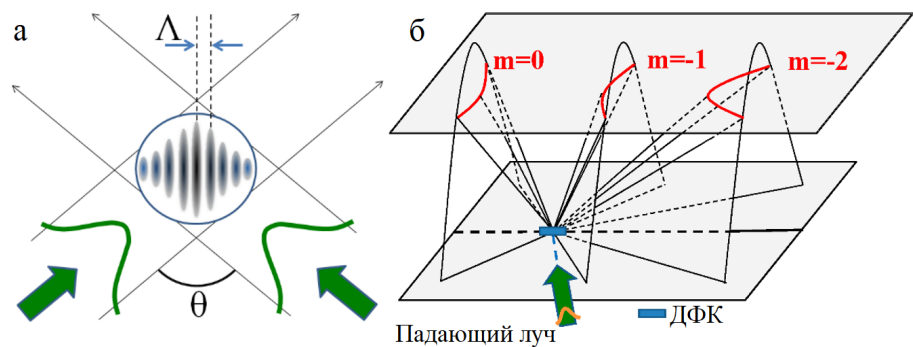


При взаимодействии двух гауссовых лазерных лучей в коллоидном растворе КТ, распространяющееся вдоль конической поверхности самодифрагированное излучение, удовлетворяет условию Лауэ дифракции лучей на цепочке атомов: $(\mathbf{k}_{diff} - \mathbf{k}_0)\Lambda = m$, где \mathbf{k}_0 – волновой вектор падающей на цепочку атомов волны, \mathbf{k}_{diff} – волновой вектор дифрагированной волны. При сечении плоскостью экрана параллельной оси конуса образуются

гиперболы (Рисунок 18): $x^2 tg^2 \left(\frac{\pi}{2} - \varphi_m \right) = y^2 + h^2$, где $h=50$ мм – расстояние от фотонного кристалла до экрана, x, y – декартовы координаты.

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. Ввиду небольшой отстройки частоты возбуждающего лазерного излучения от частоты неоднородно уширенного основного экситонного перехода КТ CdSe/ZnS539 нелинейное изменение поглощения сопровождается нелинейным изменением показателя преломления [23], что обуславливает формирование наведённой фазовой ДР – динамического фотонного кристалла.

Рисунок 18 – а) схема образования одномерного ДФК двумя гауссовыми лазерными импульсами; б) схема формирования дифрагированного на одномерном фотонном кристалле излучения [A2]

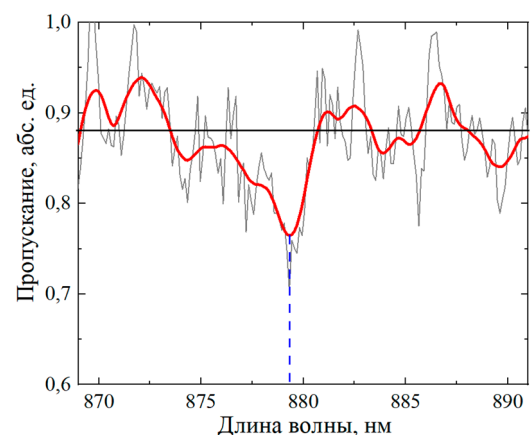


Модуляция показателя преломления в коллоидных КТ достигает значений $\Delta n \approx 10^{-3}$ [A2], что может приводить к образованию динамической фотонной стоп-зоны в одномерном ДФК. Длина волны стоп-зоны в направлении вдоль одномерного ДФК, возбуждаемого лазерными импульсами на длине волны λ_{ex} определяется по формуле:

$$\lambda_{st-b} = \frac{\lambda_{ex} n}{\sin \frac{\theta}{2}}. \quad (8)$$

При зондировании ДФК в направлении периодического изменения показателя преломления, то есть в направлении, в котором структура способна работать в качестве динамического интерференционного зеркала был измерен спектр пропускания (Рисунок 19). Была определена длина волны стоп-зоны $\lambda_{st-b} \approx 880$ нм ($\theta \approx 112,4^\circ$).

Рисунок 19 – спектр пропускания одномерного ДФК

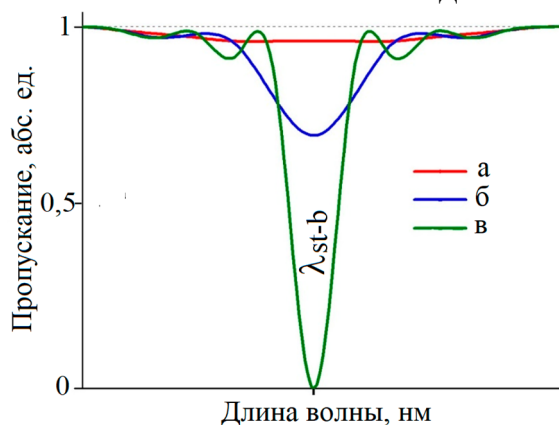


Глубина и ширина минимума в спектре пропускания зависит от произведения $N\Delta n$, где N – количество периодов в образовавшейся структуре, Δn – изменение показателя преломления. N для образовавшейся структуры составило $l/\Lambda \approx 1600$, где $l \approx 0,5$ мм и $\Lambda = 320$ нм – длина и период

одномерного ДФК, соответственно. В условиях проведённого эксперимента $N\Delta n \approx 1,6$.

С увеличением произведения $N\Delta n$ возрастает амплитуда модуляции пропускания (Рисунок 20). Экспериментально измененное пропускание составляло $\approx 10\%$, что согласуется с рассчитанным значением $N\Delta n \approx 1,6$ и 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 ~ 20 , что реализуемо с ростом объёма ДФК при сохранении модуляции показателя преломления Δn .

Рисунок 20 – схематическое изображение пропускания при различных значениях произведения $N\Delta n$: а) $N\Delta n \approx 1$; б) $N\Delta n \approx 3$; в) $N\Delta n \approx 20$



В разделе 6.2 изучено взаимодействие трёх пикосекундных лазерных импульсов в случае однофотонного резонансного возбуждения основного экситонного перехода коллоидных КТ CdSe/ZnS515 [A4, A21]. Взаимодействие трёх плоских волн в растворе КТ привело к образованию 21 новой волны (Рисунок 21). За формирование импульсов в новых направлениях ответственно явление самодифракции на двумерном ДФК при образовании периодической модуляции диэлектрической проницаемости раствора КТ в области пересечения трёх волн: поглощения за счёт процесса заполнения состояний, сопровождаемого экситон-фононным взаимодействием и низкочастотным штарковским сдвигом; и показателя преломления ввиду отстройки частоты возбуждающего излучения второй гармоники $Nd^{3+}:YAG$ лазера от резонанса в исследуемых коллоидных КТ ($\Delta n \cong 10^{-3}$).

Измеренные углы распространения лучей, образованных в результате самодифракции, совпали с величинами, рассчитанными методом Лауэ дифракции рентгеновских лучей на двумерном кристалле (Рисунок 21 г): дифракционные максимумы определяются парой индексов $(m_1; m_2)$, соответствующих порядку самодифракции относительно координатных осей X и Y ; значения углов в красных клетках не определены ввиду невыполнимости условия $\sin \gamma > 1$ для углов α и β данных порядков; формирование волн в направлениях, соответствующих жёлтым клеткам, не реализуется ввиду распространения световых волн от соседних узлов двумерного гексагонального ДФК в противофазе.

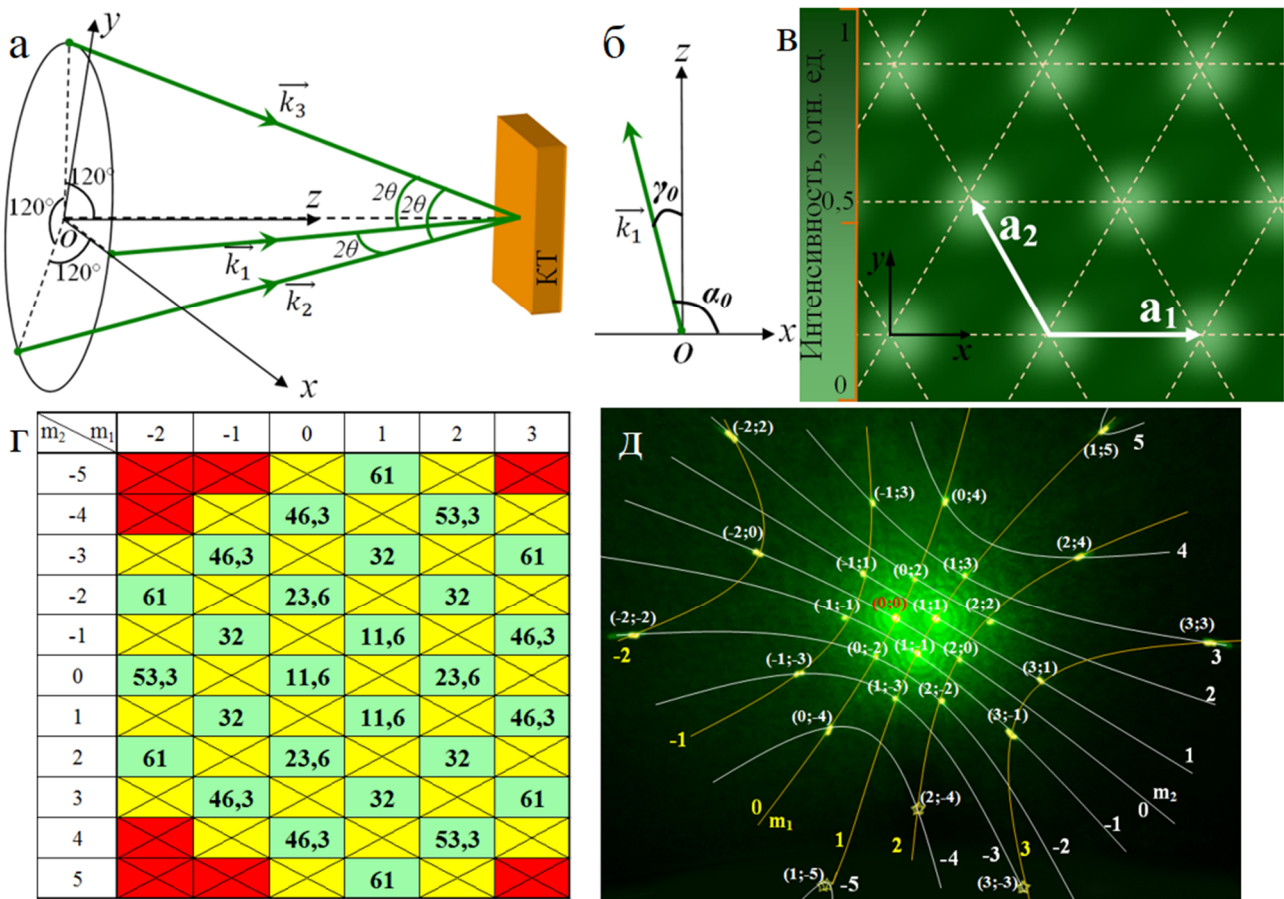


Рисунок 21 – а) схема распространения трёх лазерных лучей, симметрично ориентированных относительно высоты пирамиды, образованной волновыми векторами k_1 , k_2 и k_3 ; б) ориентация угла γ в плоскости Oxz ; в) рассчитанное распределение интенсивности интерференционного поля трёх плоских волн; г) углы γ распространения самодифрагированных на наведённом двумерном ДФК лучей порядков $(m_1; m_2)$ для $\theta = 10^\circ$; д) дифракционная картина на двумерном гексагональном ДФК, сформированном при взаимодействии трёх лучей лазера (дифракционные максимумы с порядками $(m_1; m_2)$ обозначены для волны k_1) [А4, А41]

В разделе 6.3 разработан и реализован метод создания трёхмерного ДФК в растворе коллоидных КТ, осуществлено переключение размерности ДФК [А16, А19, А30, А40]. При возбуждении раствора КТ CdSe/ZnS515 четырьмя пересекающимися плоскими волнами $[E_{0i} = E_i \cos\left(\frac{2\pi c}{\lambda} t - k_i r + \varphi_{0i}\right)]$ с волновыми векторами k_1, k_2, k_3 и k_4 распределение интенсивности интерференционного поля задается выражением: $I = \sum_i E_{0i}^2 + \sum_{j < i} 2E_{0i}E_{0j} \cos\vartheta_{ij} \cos[(k_j - k_i)r + \varphi_{0j} - \varphi_{0i}]$, 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 ϑ_{ij} угол между направлением поляризации i -ой и j -ой волн (Рисунок 22). Волны в условиях эксперимента определялись поляризацией $\vartheta_{ij} = 0$ и разностью начальных фаз $\varphi_{0j} - \varphi_{0i} = 0$. Рассчитанное распределение интенсивности электромагнитного поля при взаимодействии четырёх лазерных лучей ($E_1 = E_2 = E_3 = E_4$) характеризуется трёхмерной периодичностью моноклинной

решётки Браве 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^2 . Таким образом, интенсивности в максимумах интерференции четырёх плоских волн в случае формирования трёхмерного ДФК составляли приблизительно 1 ГВт/см^2 . Четыре пересекающихся лазерных импульса в резонансно поглощающей нелинейной среде образуют трёхмерный ДФК за счёт модуляции в трёх направлениях показателей поглощения и преломления раствора КТ.

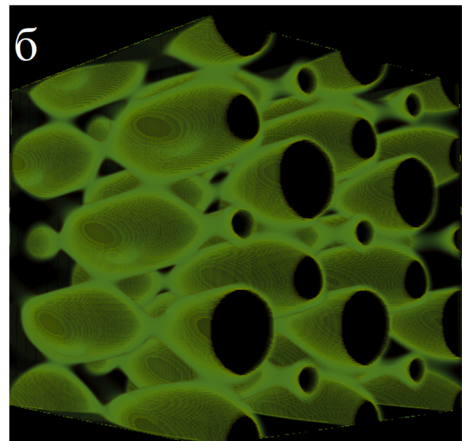
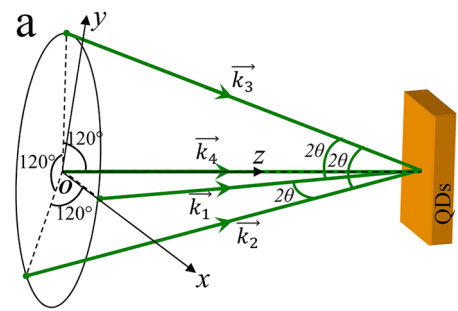
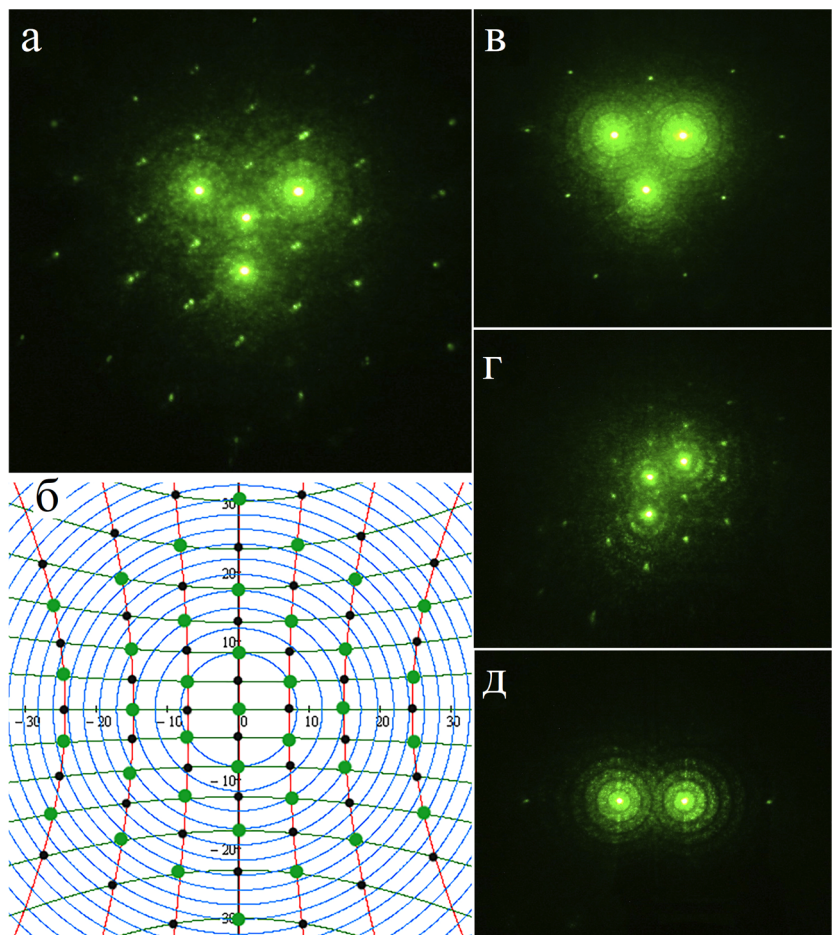


Рисунок 22 – а) схема взаимодействия четырёх лазерных импульсов в растворе КТ CdSe/ZnS; б) рассчитанное распределение интенсивности электромагнитного поля для четырёх плоских волн (представлено нескольких периодов); область ДФК, образованная интерферирующими волнами, составляла размеры около $100 * 100 * 500 \text{ мкм}$, а количество периодов в трёх измерениях составляло около $20 * 30 * 20$ [A30]

Экспериментально измеренная дифракционная картина, сформированная при самодифракции четырёх лазерных лучей на ДФК, содержит 33 порядка дифракции (Рисунок 23 а).

Рисунок 23 – а) экспериментально измеренная картина самодифракции на трёхмерном ДФК, индуцированном интерференцией четырёх волн; б) рассчитанная картина самодифракции четырёх волн; экспериментально измеренная картина самодифракции на двумерном ДФК, индуцированном волнами k_1, k_2, k_3 (в) и k_2, k_3, k_4 (г); д) экспериментально измеренная картина самодифракции на ДФК, индуцированном двумя волнами k_1, k_2 [A30]

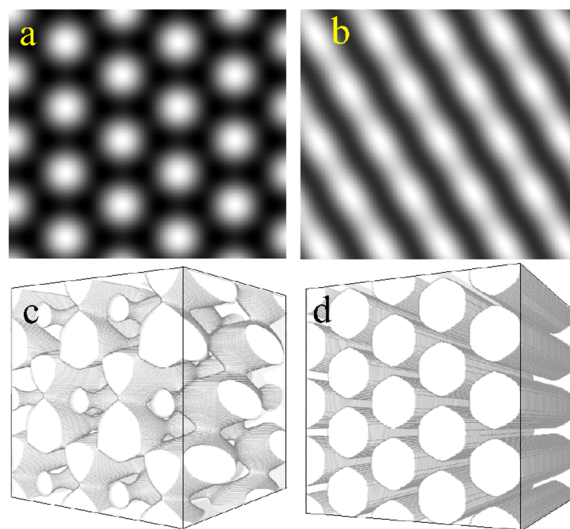


Расчёт углов всех дифракционных порядков проводились по методу рентгеновской дифракции

Лауэ (Рисунок 23 б). Уменьшив число интерферирующих волн с четырёх до трёх и двух, было осуществлено переключение на режим двумерного [A4] и одномерного [A2, A6] ДФК, соответственно (Рисунок 23 в, г). Кроме того, была продемонстрирована возможность динамического переключения размерности фотонных кристаллов и, следовательно, настройки его оптических свойств без изменения геометрии оптической системы, изменяя поляризацию интерферирующих лучей [A19, A30].

Двумерная структура, образованная тремя волнами (Рисунок 24 а), может быть переключена на одномерную (Рисунок 24 б) путем поворота поляризации одной из волн на 80° относительно двух других. Аналогично, трёхмерная структура, образованная четырьмя волнами (Рисунок 24 с), преобразуется в двумерную (Рисунок 24 д) при повороте поляризации волны k_4 на угол, близкий к 90° относительно трёх других.

Рисунок 24 – а) распределение интенсивности при интерференции трёх волн с одинаковой поляризацией; б) распределение интенсивности при интерференции трёх волн с поляризацией одной из волн, повернутой на 80° ; в) распределение интенсивности при интерференции четырёх волн с одинаковой поляризацией; д) распределение интенсивности при интерференции четырёх волн с поляризацией одной из волн, повернутой на 90° [A19, A30]



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/см² 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/см². 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/см² до 11 МВт/см², при этом интенсивность медной ФЛ (630-930 нм) достигает насыщения при интенсивностях накачки около $0,1$ МВт/см², что объясняется эффектом заполнения долгоживущих медных состояний (~ 1 мкс).

5. Уменьшение интенсивности примесной ФЛ и модуляции экситонного поглощения в высоколегированных медью нанотетраподов 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 эВ при стационарном возбуждении экситонов наносекундными импульсами с интенсивностью 14 МВт/см² 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 МВт/см²).

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 публикаций автора по теме диссертационной работы

Публикации в российских журналах из перечня ВАК, индексируемых в Scopus и Web of Science

А1. Днепровский В. С., Жуков Е. А., Козлова М. В., **Смирнов А. М.**, Вумайер 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.

А2. 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.

А3. 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.

А4. **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.

А5. **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. – С. 496-501. <https://doi.org/10.7868/S0030403416020239>. IF 0.740.

А6. **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.

А7. **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.

А8. **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.

А9. **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. – Т. 8772. – С. 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. – Т. 9136. – С. 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. – Т. 9503. – С. 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. – Т. 9503. – С. 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. – Т. 9894. – С. 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. – Т. 9889. – С. 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. – Т. 10228. – С. 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. – Т. 10228. – С. 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. – Т. 10330. – С. 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., Przhiyalkovskii 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., Przhiyalkovskii 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. – Т. 1482, № 1. – С. 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. – Т. 11358. – С. 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. – Т. 54, № 14. – С. 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. – Т. 229. – С. 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. – Т. 11770. – С. 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. – Т. 27. – С. 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. – Т. 2015, № 1. – С. 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. – Т. 32. – С. 105120. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2021.105120>. IF 4.565.

Авторские свидетельства

A39. 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.

A40. 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

A41. **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.

A42. 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. 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.
11. Optical spectroscopy of semiconductor nanostructures. / Ivchenko E. L.: Alpha Science Int'l Ltd., 2005. – 427 с.
12. 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. – Т. 10, № 2. – С. 646-656.

13. 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. – Т. 85, № 1. – С. 111-119.

14. 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.

15. 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. – Т. 209. – С. 170-178.

16. 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.

17. Keldysh L. Excitons in semiconductor–dielectric nanostructures // *physica status solidi (a)*. – 1997. – Т. 164, № 1. – С. 3-12.

18. 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.

19. Принципы нелинейной оптики. / Шен И.: Наука, 1989. – 557 с.

20. Физические основы квантовой электроники. / Клышко Д. Н. – Москва: Наука, 1986. – 296 с.

21. Perlin E. Y. Nonlinear susceptibilities of quantum dots // *Optics and Spectroscopy*. – 2000. – Т. 88, № 3. – С. 390-396.

22. Днепроvский В., Жуков Е., Кабанин Д., Лясковский В., Ракова А., Wumaier T. 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.

23. *Nonlinear Photonics*. / Gibbs H. M., Khitrova G.: Springer, 1990. – 209 с.