

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

На правах рукописи

Голинская Анастасия Дмитриевна

**Нелинейно-оптические свойства коллоидных  
растворов нанокристаллов на основе селенида  
кадмия**

01.04.10 – Физика полупроводников

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель

д. ф.-м. н., доц.

Манцевич Владимир Николаевич

Москва – 2020

# Оглавление

<b>Введение</b> . . . . .	5
<b>Глава 1. Оптоэлектронные свойства полупроводниковых квантовых точек и нанопластин (обзор литературы)</b> . . . . .	14
1.1. Эффект размерного квантования носителей заряда . . . . .	16
1.2. Влияние анизотропии формы нанокристаллов на электронные и оптические свойства . . . . .	25
1.3. Тонкая энергетическая структура экситонных уровней квантовых точек и нанопластин . . . . .	28
1.4. Оптические свойства квантовых точек типа ядро-оболочка . . . . .	32
1.5. Оптические свойства некоторых легированных квантовых точек . . . . .	39
1.6. Оптические свойства нанопластин, покрытых оболочкой . . . . .	49
1.7. Нелинейно-оптические эффекты в квантовых точках и нанопластинах . . . . .	53
1.8. Практическое применение квантовых точек и нанопластин . . . . .	58
1.9. Выводы к первой главе . . . . .	60
<b>Глава 2. Нелинейное поглощение коллоидных растворов квантовых точек CdSe и CdSe/ZnS при стационарном резонансном и нерезонансном возбуждении основного электрон-дырочного перехода</b> . . . . .	62
2.1. Квантовые точки CdSe и CdSe/ZnS . . . . .	62
2.2. Экспериментальная установка для изучения нелинейно-оптических свойств коллоидных растворов квантовых точек CdSe и CdSe/ZnS при стационарном однофотонном возбуждении основного электрон-дырочного перехода . . . . .	63

2.3.	Спектры пропускания и дифференциального пропускания коллоидных растворов квантовых точек CdSe/ZnS при стационарном однофотонном возбуждении основного электрон-дырочного перехода . . . . .	67
2.4.	Спектры поглощения и дифференциального поглощения коллоидных растворов квантовых точек CdSe при стационарном однофотонном возбуждении основного электрон-дырочного перехода . . . . .	71
2.5.	Выводы к второй главе . . . . .	74
<b>Глава 3.</b>	<b>Нелинейное пропускание и фотолюминесценция коллоидных растворов квантовых точек CdSe, легированных медью, при стационарном однофотонном возбуждении основного электрон-дырочного перехода . . . . .</b>	<b>76</b>
3.1.	Квантовые точки CdSe, легированные медью . . . . .	76
3.2.	Спектры фотолюминесценции, пропускания и дифференциального пропускания коллоидных растворов квантовых точек CdSe с малой степенью легирования медью при стационарном однофотонном возбуждении основного электрон-дырочного перехода . . . . .	79
3.3.	Спектры фотолюминесценции, пропускания и дифференциального пропускания коллоидных растворов квантовых точек CdSe с большой степенью легирования медью при стационарном однофотонном возбуждении основного электрон-дырочного перехода . . . . .	86
3.4.	Выводы к третьей главе . . . . .	93
<b>Глава 4.</b>	<b>Нелинейное пропускание коллоидных растворов нанопластин CdSe с различным типом оболочки при стационарном и нестационарном однофотонном возбуждении экситонных переходов . . . . .</b>	<b>96</b>
4.1.	Нанопластины CdSe . . . . .	96

4.2.	Экспериментальная установка для изучения нелинейно-оптических свойств коллоидных растворов нанопластин CdSe при стационарном однофотонном возбуждении экситонных переходов . . .	97
4.3.	Спектры дифференциального пропускания коллоидного раствора нанопластин CdSe при стационарном однофотонном возбуждении экситонных переходов . . . . .	99
4.4.	Нанопластины CdSe с оболочкой CdS . . . . .	102
4.5.	Спектры дифференциального пропускания коллоидных растворов нанопластин CdSe с оболочкой CdS при стационарном резонансном и нерезонансном возбуждении экситонных переходов . .	104
4.6.	Нанопластины CdSe с оболочкой ZnS и CdS/ZnS . . . . .	111
4.7.	Спектры линейного и нелинейного поглощения коллоидных растворов нанопластин CdSe с оболочкой ZnS и CdS/ZnS при стационарном резонансном и нерезонансном возбуждении экситонных переходов . . . . .	113
4.8.	Экспериментальная установка для исследования нелинейно-оптических свойств нанопластин CdSe с оболочкой CdS при нестационарном однофотонном возбуждении экситонных переходов . . .	115
4.9.	Нелинейное поглощение коллоидных растворов нанопластин CdSe с оболочкой CdS на длине волны лазерного излучения при нестационарном однофотонном возбуждении экситонных переходов . .	118
4.10.	Выводы к четвертой главе . . . . .	124
<b>Заключение . . . . .</b>		<b>128</b>
<b>Список литературы . . . . .</b>		<b>132</b>

# Введение

**Актуальность темы исследования.** К настоящему времени достигнут значительный прогресс в области создания полупроводниковых наноматериалов с заданными электронными и оптическими свойствами. Различные вариации композиционных, структурных и морфологических характеристик, легирование атомами переходных и редкоземельных металлов, а также специально разработанные химические составы поверхностей, применяются для создания широкого круга наноструктур. Пространственное ограничение движения носителей заряда в одном или нескольких направлениях существенно влияет на особенности их взаимодействия с внешним электромагнитным полем, что приводит к необходимости детального экспериментального и теоретического исследования электронных и нелинейно-оптических свойств полупроводниковых нанокристаллов, обусловленных размерным квантованием. Развитие технологий в области синтеза нанокристаллов позволило с помощью управления условиями роста получать нанокристаллы различного размера и формы от тонких пленок, квазисферических квантовых точек, двумерных квантовых ям (нанопластин) до нанокристаллов в форме нанострежней, тетраподов, мультиподов и разветвленных структур.

В данной работе исследованы нелинейно-оптические свойства коллоидных растворов полупроводниковых нанокристаллов на основе селенида кадмия: нанопластин CdSe, CdSe/CdS и CdSe/ZnS (двумерных нанокристаллов селенида кадмия без оболочки, с оболочкой из сульфида кадмия и сульфида цинка) и квантовых точек CdSe, CdSe/ZnS и CdSe(Cu) (нульмерных нанокристаллов селенида кадмия без оболочки, с оболочкой из сульфида цинка и легированных медью) и выявлены основные физические механизмы процессов, протекающих в нанокристаллах при наличии внешнего мощного электромагнитного поля.

Квантово-размерный эффект приводит к возникновению дискретной структуры электронных и дырочных уровней энергии и ее зависимости от размеров

нанокристаллов. Благодаря этому электронные и оптические свойства нанокристаллов существенно отличаются от свойств объемных полупроводников. В начале 1980-х годов впервые удалось обнаружить квантово-размерный эффект в спектрах поглощения нанокристаллов CuCl и CdS, стабилизированных в стеклах [1]. Далее была опубликована первая работа по теоретическому исследованию квантовых точек [2], в которой было показано, что осцилляции в спектре межзонного поглощения нанокристаллов CdS в твердой диэлектрической матрице обусловлены размерным квантованием энергетических состояний электронов и дырок из-за ограничения их движения конечными размерами нанокристалла, что в дальнейшем было неоднократно воспроизведено разными научными группами для ряда других составов (CdSe, ZnSe, CdTe, ZnS, AgI, InP и прочие). Одновременно появились первые работы по синтезу коллоидных растворов квантовых точек [3, 4]. Современные технологии позволяют создавать нанокристаллы разного размера и формы, а, следовательно, открывается возможность для управления их энергетическим спектром, благодаря чему нанокристаллы находят широкое применение в фотодатчиках, светодиодах, лазерах, оптических переключателях, солнечных батареях, а также используются в качестве медицинских биомаркеров. Исследование фундаментальных физических процессов, происходящих в нанокристаллах, является предметом интереса многих научных групп, работающих в области полупроводниковых наноструктур.

Недавно удалось синтезировать новый тип наночастиц — полупроводниковые коллоидные нанокристаллы планарной геометрии, так называемые нанопластины [5–7]. В этих двумерных нанокристаллах, толщина которых не превышает нескольких атомных слоев, а латеральные размеры составляют десятки нанометров, эффект размерного квантования реализуется только в одном выделенном направлении. С точки зрения синтеза, для получения нульмерных систем требуется жесткий контроль по трем направлениям роста, в то время как для нанопластин необходимо точно контролировать только их толщину. Нанопластины применяются для создания источников света, квантовых генераторов,

фотоэлектрических преобразователей и концентраторов солнечной энергии.

Таким образом, актуальность исследований оптических и электронных свойств нанокристаллов не вызывает сомнения, поскольку они представляют собой уникальные объекты для изучения фундаментальных свойств полупроводников пониженной размерности, а также обладают большими перспективами для их практического применения в современных нанотехнологиях.

### **Цели и задачи диссертационной работы:**

Целью диссертационной работы является экспериментальное определение физических механизмов, ответственных за оптические и нелинейно-оптические явления в коллоидных растворах квантовых точек и нанопластин на основе селенида кадмия при стационарном и нестационарном возбуждении экситонных переходов мощными лазерными импульсами.

В рамках данной цели были поставлены следующие задачи:

1. Выявить оптические и электрооптические процессы, ответственные за нелинейное изменение поглощения коллоидных растворов квантовых точек CdSe и CdSe/ZnS при стационарном однофотонном возбуждении основного экситонного (электронно-дырочного) перехода мощными наносекундными лазерными импульсами.
2. Исследовать нелинейно-оптический отклик и фотолюминесцентные свойства коллоидных растворов квантовых точек CdSe(Cu) с различной степенью легирования медью в зависимости от интенсивности стационарного однофотонного возбуждения экситонных переходов мощными наносекундными лазерными импульсами.
3. Установить оптические и электрооптические процессы, обуславливающие нелинейное изменение поглощения коллоидных растворов нанопластин CdSe, CdSe/CdS и CdSe/ZnS при стационарном однофотонном возбуждении экситонных переходов мощными наносекундными лазерными импульсами.

сами; установить влияние материала оболочки на нелинейные свойства гетероструктурных нанопластин.

4. Определить физические процессы, ответственные за формирование и релаксацию экситонов, связанных с легкими и тяжелыми дырками, в коллоидных растворах нанопластин CdSe/CdS при нестационарном возбуждении экситонных переходов мощными пикосекундными лазерными импульсами.

### **Научная новизна:**

1. Впервые обнаружено и исследовано сосуществование и конкуренция эффекта Штарка и эффекта заполнения состояний, а также их совместное влияние на нелинейные оптические свойства квантовых точек CdSe и CdSe/ZnS различных размеров при стационарном однофотонном возбуждении основного экситонного перехода  $1S_{h3/2} - 1S_e$  лазерными импульсами с длительностью 11 нс.
2. Впервые установлены особенности распространения лазерных импульсов в коллоидных растворах квантовых точек CdSe(Cu) с различной степенью легирования медью при стационарном однофотонном возбуждении основного экситонного перехода лазерными импульсами с длительностью 11 нс. Выявлена зависимость изменения поглощения на длине волны основного экситонного перехода и интенсивности примесной фотолюминесценции квантовых точек CdSe(Cu) в форме тетраподов от концентрации ионов меди и интенсивности возбуждения.
3. Впервые установлен вклад материала оболочки в нелинейно-оптический отклик гетероструктурных нанопластин на основе селенида кадмия при резонансном стационарном однофотонном возбуждении экситонных переходов лазерными импульсами с длительностью 11 нс.

4. Впервые экспериментально установлено, что экситон-фононное взаимодействие играет ключевую роль в процессах нерезонансного поглощения фотонов в коллоидных растворах нанопластин CdSe/CdS при стационарном однофотонном возбуждении в край области экситонного поглощения лазерными импульсами с длительностью 11 нс.
5. Впервые обнаружено насыщение поглощения коллоидных растворов нанопластин CdSe/CdS при нестационарном однофотонном возбуждении экситонных переходов импульсами с длительностью 35 пикосекунд второй гармоники лазера, работающего в режиме пассивной синхронизации мод.

**Теоретическая и практическая значимость.** В диссертационной работе раскрыты особенности поглощения коллоидных растворов легированных и нелегированных нанокристаллов на основе селенида кадмия при резонансном и нерезонансном однофотонном возбуждении экситонных переходов мощными лазерными импульсами. Полученные результаты могут быть использованы при создании новых современных элементов оптоэлектроники, таких как светодиоды, различные источники света, биосенсоры и фотовольтаические преобразователи. В частности, резонансное уменьшение поглощения на частоте экситонного перехода в полупроводниковых нанокристаллах может быть использовано при создании оптических модуляторов и детекторов интенсивности света, а установленные зависимости интенсивности фотолюминесценции легированных нанокристаллов от количества введенной примеси могут быть использованы при создании эффективных солнечных концентраторов.

**Положения, выносимые на защиту:**

1. При стационарном однофотонном возбуждении основного экситонного перехода  $1S_{h3/2} - 1S_e$  (в пределах линии однородного уширения) в квантовых точках CdSe/ZnS (коллоидный раствор) лазерными импульсами с длительностью 11 нс эффект заполнения состояний приводит к просветлению

спектра экситонного поглощения. При нерезонансном возбуждении основного экситонного перехода (энергия возбуждающих лазерных импульсов меньше, чем энергия возбуждения перехода  $1S_{h3/2} - 1S_e$ ) возможен красный сдвиг спектров экситонного поглощения за счет эффекта Штарка, который при резонансном возбуждении основного экситонного перехода не приводит к существенному изменению поглощения.

2. При стационарном однофотонном возбуждении основного экситонного перехода в легированных медью квантовых точках CdSe(Cu) (коллоидный раствор) лазерными импульсами с длительностью 11 нс интенсивность экситонной фотолюминесценции в измеренном диапазоне мощностей от  $1 \text{ МВт} \cdot \text{см}^{-2}$  до  $11 \text{ МВт} \cdot \text{см}^{-2}$  увеличивается по линейному закону, в то время как интенсивность примесной фотолюминесценции (630-930 нм) достигает насыщения. Насыщение примесной фотолюминесценции обусловлено эффектом заполнения долгоживущих состояний ( $\sim 1 \text{ мкс}$ ), образованных за счёт легирования ионами меди. Интенсивность насыщения примесной фотолюминесценции  $I_s$  растет от  $70 \text{ кВт} \cdot \text{см}^{-2}$  в квантовых точках CdSe с малым количеством меди (отношение числа атомов меди к числу атомов кадмия в одной квантовой точке меньше  $N_{Cu}/N_{Cd} < 0,5 \%$ ) до  $300 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$  в квантовых точках с большим количеством меди ( $N_{Cu}/N_{Cd} > 0,5 \%$ ).
3. Большое количество меди в квантовых точках CdSe(Cu) (коллоидный раствор) приводит к тушению длинноволновой (примесной) фотолюминесценции. Тушение фотолюминесценции обусловлено увеличением вероятности безызлучательных процессов релаксации возбужденных экситонов, а именно рекомбинацией носителей заряда с участием дефектов, образованных при введении меди в кристаллическую структуру нанокристаллов, миграцией энергии возбуждения между примесными центрами и ухудшением пассивации квантовых точек.

4. При стационарном однофотонном возбуждении основного экситонного перехода в квантовых точках CdSe(Cu) с большой степенью легирования медью (коллоидный раствор) снимается запрет с экситонного перехода между дырочным  $2S_{h3/2}$  и электронным  $1S_e$  уровнями вследствие наведенного электрического поля, образованного за счет захвата носителей заряда на примесные центры.
5. При резонансном однофотонном возбуждении экситонных переходов в нанопластинах CdSe с оболочкой CdS (коллоидный раствор) лазерными импульсами с длительностью 11 нм эффект заполнения фазового пространства экситонов, перекачка энергии между экситонными состояниями и экситон-экситонное взаимодействие приводят к просветлению на длинах волн, соответствующих переходам носителей заряда из подзон тяжелых  $1_{hh}$  и легких  $1_{lh}$  дырок в зону проводимости  $1_e$  (переход  $1_{hh} - 1_e$  и  $1_{lh} - 1_e$ , соответственно), а также к просветлению на длине волны, соответствующей переходу носителей заряда из подзоны дырок, отщепленной за счет спин-орбитального взаимодействия,  $1_{so}$  в зону проводимости  $1_e$  (переход  $1_{so} - 1_e$ ).
6. При нерезонансном однофотонном возбуждении экситонных переходов в край области экситонного поглощения нанопластин CdSe с оболочкой CdS (коллоидный раствор) импульсами второй гармоники лазера (540 нм), работающего в режиме модуляции добротности, межзонное поглощение фотона с энергией, меньшей чем энергия, соответствующая переходу  $1_{hh} - 1_e$ , протекает с участием оптического фонона.
7. При нестационарном однофотонном возбуждении экситонных переходов в нанопластинах CdSe с оболочкой CdS (коллоидный раствор) импульсами с длительностью 35 пикосекунд второй гармоники лазера, работающего в режиме пассивной синхронизации мод, эффект заполнения фазового про-

странства экситонов приводит к насыщению поглощения на длине волны возбуждения (532 нм). Величина интенсивности насыщения поглощения  $I_s$  зависит от режима возбуждения экситонных состояний. При резонансном возбуждении экситонного перехода  $1_{hh} - 1_e$   $I_s$  в 1,5 раза меньше, чем при резонансном возбуждении перехода  $1_{lh} - 1_e$ , и в 3 раза меньше, чем при нерезонансном возбуждении коротковолновой области экситонного перехода  $1_{lh} - 1_e$ .

**Степень достоверности и апробация результатов.** Достоверность полученных результатов определяется использованием современных методов экспериментальной физики, корректностью постановки задачи и адекватностью применяемых математических моделей. Результаты диссертационной работы воспроизводимы, теоретически обоснованы, подтверждены соответствием с данными опубликованных экспериментальных работ и в большинстве случаев подтверждены прямыми экспериментальными методами. Основные результаты опубликованы в ведущих российских и зарубежных научных журналах, а также неоднократно доложены на научных конференциях, связанных с тематикой диссертации. Это позволяет считать полученные результаты обоснованными, достоверными и полностью отвечающим современному уровню исследований. Представленные на защиту результаты являются новыми и получены впервые. Результаты работы доложены и обсуждены на российских и международных конференциях: «SPIE Photonics Europe», Брюссель, Бельгия, 2016; «SPIE Photonics Europe» Страсбург, Франция, 2018; Международной научной конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2016, -2017, -2018, -2019», Москва, Россия, 2016, 2017, 2018, 2019; «International Conference Nonlinear Optics and Excitation Kinetics in Semiconductors 2016», Дортмунд, Германия, 2016; «SPIE Optics and Optoelectronics», Прага, Чехия, 2017, 2019; «25th International Symposium Nanostructures: Physics and Technology», Санкт-Петербург, Россия, 2017; «26th International Symposium Nanostructures: Physics and

Technology», Минск, Беларусь, 2018; «XIII Российская конференция по физике полупроводников», Екатеринбург, Россия, 2017; «XIV Российская конференция по физике полупроводников», Новосибирск, Россия, 2019; «XX, XXI Всероссийская молодежная конференция по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике», Санкт-Петербург, Россия, 2018, 2019; «International Conference on Optics of Excitons in Confined Systems», Санкт-Петербург, Россия, 2019.

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 8 статей в ведущих российских и зарубежных журналах: «Журнал экспериментальной и теоретической физики», «Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики», «Journal of Physical Chemistry C», «Solid State Communications» и «Journal of Luminescence».

**Личный вклад автора.** Автор принимал участие в постановке научных задач исследования, непосредственном проведении эксперимента, обработке, интерпретации и обобщении полученных результатов, а также в подготовке и написании научных работ по результатам исследований. Все результаты, представленные в диссертационной работе, получены автором лично или при его непосредственном участии.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, обзора литературы, трех оригинальных глав, заключения и библиографии. Общий объем диссертации 154 страниц, из них 129 страницы текста, включая 45 рисунков. Библиография включает 204 наименований на 22 страницах.

# Оптоэлектронные свойства полупроводниковых квантовых точек и нанопластин (обзор литературы)

В первой главе представлен обзор литературы по исследованию оптоэлектронных свойств полупроводниковых нанокристаллов, в частности, рассмотрен эффект размерного квантования в сферических и несферических нульмерных нанокристаллах – квантовых точках и в двумерных нанокристаллах планарной геометрии - нанопластинах, приведены основные оптические, электронные и нелинейно-оптические свойства легированных и нелегированных квантовых точек и нанопластин типа ядро/оболочка. Особое внимание уделено рассмотрению влияния примесей, композиционных, морфологических характеристик на оптические и фотолюминесцентные свойства квантовых точек и нанопластин.

В течение последних нескольких десятилетий объектами исследования многих научных групп, работающих в области физики твердого тела, стали структуры пониженной размерности. Интенсивное развитие и усовершенствование современных методов роста наночастиц привело к возможности создания многокомпонентных нанокристаллических структур с заданными свойствами и различным типом локализации носителей заряда. Пространственное ограничение движения электронов и дырок в квантово-размерных объектах приводит к существенной перестройке структуры, по сравнению с объемными полупроводниками. Размерная зависимость энергетических уровней носителей заряда позволяет создавать структуры с заданными оптическими, люминесцентными и электронными свойствами, а также дает возможность контролировать эффективную ширину запрещенной зоны нанокристаллов. Благодаря ограничению движения носителей заряда по одному или нескольким направлениям в полу-

проводниковых системах пониженной размерности увеличивается энергия их связи и возрастают силы осциллятора экситонных переходов, что позволяет создавать приборы, действие которых основано на физических процессах, определяемых экситонными состояниями, например, электрооптические модуляторы, детекторы и лазеры.

С технологической точки зрения, принято считать, что получение полупроводниковых нанокристаллов осуществляется двумя принципиально разными подходами к синтезу. Первый подход подразумевает получение наноструктур посредством последовательного дробления объемного материала до требуемых размеров при помощи, например, лазерного излучения. Второй подход заключается в получении нанокристаллов путем выстраивания отдельных атомов, ионов, молекул в упорядоченную структуру при помощи процессов самоорганизации или последовательности химических реакций; к данному подходу относятся методы молекулярно-лучевой эпитаксии, осаждения из газовой фазы, металлоорганического синтеза коллоидных нанокристаллов и методы самоорганизации. Развитие технологий в области синтеза нанокристаллов позволило с помощью управления условиями синтеза получать нанокристаллы различного размера и формы от тонких пленок, квазисферических квантовых точек, двумерных квантовых ям (наноластин) до нанокристаллов в форме нанострежней, тетраподов, мультиподов и разветвленных структур. Как правило, форма кристалла определяется различием в скоростях роста его граней. Параллельно с появлением новых методов синтеза активно развивались технологии создания наночастиц типа ядро-оболочка. Создание наночастиц типа ядро-оболочка направлено на уменьшение вклада поверхностных состояний и дефектов в их энергетическую структуру, а также на возможность варьирования и улучшения линейных и нелинейных оптических свойств синтезируемых структур. Модификация электронной структуры, оптических, электрических и магнитных свойств нанокристаллов также может производиться путем их легирования примесными атомами.

В данной работе проанализированы основные электрооптические характеристики квантовых точек и нанопластин на основе селенида кадмия, а также представлены результаты исследований, раскрывающие особенности протекания нелинейно-оптических процессов в данных структурах.

## 1.1. Эффект размерного квантования носителей заряда

Рассмотрим более подробно эффект размерного квантования, обусловленный пространственным ограничением движения носителей заряда в сферически симметричных квантовых точках и атомарно-тонких нанопластинах, а также в квантовых точках с формой, отличной от сферической. Квантово-размерный эффект начинает оказывать существенное влияние на систему, когда линейный размер этой системы становится сопоставим или меньше боровского радиуса носителей заряда  $a_B = \frac{\varepsilon^{out} \hbar^2}{m^* e^2}$ , где  $\varepsilon^{out}$  — диэлектрическая проницаемость окружающей среды,  $\hbar$  — приведенная постоянная Планка,  $m^*$  — эффективная масса носителей заряда,  $e$  — заряд электрона.

### 1.1.1. Эффект размерного квантования носителей заряда в сферических квантовых точках

Рассмотрим сферически симметричные квантовые точки, в которых непрерывный энергетический спектр объемного полупроводника с параболическим законом дисперсии носителей заряда преобразуется в дискретный атомно-подобный набор уровней. На основе соотношения боровских радиусов для электрона  $a_e$ , дырки  $a_h$  и экситона  $a_{ex}$  в квантовой точке выделяют три режима пространственного ограничения движения носителей заряда [2]. Режим сильного ограничения движения носителей заряда соответствует случаю, когда размер квантовой точки  $a$  значительно меньше боровских радиусов электрона  $a_e$ , дырки  $a_h$  и экситона  $a_{ex}$  ( $a < a_e, a_h$  и  $a_{ex}$ ). Режим слабого ограничения движения носителей заряда наблюдается в случае квантовых точек с размером  $a$  большим,

чем боровский радиус электрона и дырки, но меньшим, чем боровский радиус экситона ( $a_e, a_h < a < a_{ex}$ ). Также существует промежуточный режим ограничения движения носителей заряда, при котором только одна частица подчиняется условию квантово-размерного ограничения. Пространственное ограничение движения электронов и дырок изменяет положение энергетических уровней носителей заряда, по сравнению с объемным полупроводником. Варьирование размера квантовой точки в большей степени влияет на изменение положения зоны проводимости, чем валентной зоны [8]. Важно отметить, что под термином «экситон» в квантовой точке подразумевается связанное состояние электрона и дырки, для которого область возбуждения носителей заряда определяется не кулоновским взаимодействием, как в случае объемного материала, а границами нанокристалла. Энергия связи экситонов в квантовой точке превосходит тепловую энергию [9], и поэтому полосу экситонного поглощения можно наблюдать при комнатной температуре.

В первом приближении энергетическая структура сферически симметричной квантовой точки может быть описана при помощи модели частицы массой  $m_0$ , находящейся в трехмерной потенциальной яме с бесконечно высокими стенками [1]. В общем случае параболических зон, с учетом граничных условий, в рамках приближения эффективной массы, дискретные уровни энергии для электрона и дырки могут быть получены из выражения для непрерывного спектра объемного полупроводника с использованием дискретного набора волновых векторов [2].

$$E_{l,n} = \frac{\hbar^2}{2m^*R^2} \phi_{l,n}^2, \quad (1.1)$$

где  $\phi_{l,n}$  - набор функций Бесселя,  $l$  и  $n$  - обозначения функций по индексу зоны. Для индекса  $l = 0$ : функции Бесселя  $\phi_{0,1} = \pi n$ .

Энергии уровней размерного квантования возрастают с уменьшением радиуса квантовой точки, а также увеличиваются с уменьшением эффективной массы носителей заряда. В полупроводниковых соединениях  $A_2B_6$  масса дырки

обычно намного больше массы электрона (в CdSe, например,  $m_h/m_e \approx 6$ , поэтому в квантовых точках из этих материалов дискретные уровни в зоне проводимости менее разрежены по энергии, чем в валентной зоне. Время релаксации дырок и электронов по уровням размерного квантования составляет несколько пикосекунд и единицы наносекунд, соответственно. Релаксация дырок по дырочным уровням, образующим квази-непрерывный спектр, происходит за счёт взаимодействия носителей заряда с фононами, энергия которых намного больше характерных расстояний между дырочными уровнями (например, для CdSe  $E_{LO} = 26$  мэВ). Однако, релаксация электронов с участием фононов существенно подавлена, поскольку расстояния между электронными уровнями размерного квантования в квантовых точках малого радиуса значительно превышают энергии оптических и акустических фононов; в данном случае требуется одновременное испускание нескольких фотонов (проблема «бутылочного» горлышка), что привело бы к увеличению времени релаксации экситонов вплоть до микросекунд. В работе [10] экспериментально показано, релаксация электронов происходит за счет процессов безызлучательной Оже-рекомбинации, то есть благодаря передачи энергии от возбужденного электрона к невозбужденной дырке.

В квантовой точке ширина запрещенной зоны  $E_g^{KT}$  определяется энергетическим зазором между верхним электронным уровнем  $1S_e$  и нижним дырочным уровнем  $1S_h$ . Энергию запрещенной зоны в квантовой точке  $E_g^{KT}$  можно рассчитать, как сумму энергии запрещенной зоны объемного полупроводника  $E_{g,0}$  и энергии  $E_{1,0}$  электрона и дырки [2]:

$$E_g^{KT} = E_{g,0} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_e R^2} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_h R^2} = E_{g,0} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_{eh} R^2}, \quad (1.2)$$

где  $m_e$  и  $m_h$  — эффективная масса электрона и дырки, соответственно, а  $m_{eh} = m_e m_h / (m_e + m_h)$  — их приведенная масса. В выражении (1.2) не учтена кулоновская энергия взаимодействия носителей заряда, которая в объёмных полупроводниках приводит к образованию экситона. При режиме сильного огра-

ничения движения носителей заряда в квантовой точке кулоновское взаимодействие можно рассматривать как малую поправку к энергии, которая может быть рассчитана в рамках первого порядка теории возмущений и записана в виде:

$$V_{col}(\vec{r}_e, \vec{r}_h) = \pm \frac{e^2}{\varepsilon^{in} |\vec{r}_e - \vec{r}_h|}, \quad (1.3)$$

где  $\varepsilon^{in}$  — значение диэлектрической проницаемости внутри квантовой точки,  $\vec{r}_e$  и  $\vec{r}_h$  — координаты электрона и дырки, соответственно; знак «+» и «-» означает отталкивание одноименных и притяжение разноименных зарядов, соответственно. С учетом кулоновского взаимодействия, записанного в виде 1.3, и с учетом энергии размерного квантования, эффективная ширина запрещенной зоны в квантовой точке может быть записана в виде [1]:

$$E_g^{KT} = E_{g,0} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{4m_{eh} R^2} + \frac{1,8e^2}{\varepsilon^{in} R}. \quad (1.4)$$

Межзонное поглощение  $\hbar\omega_{l,n}$  и порог поглощения  $\hbar\omega_{0,n}$  определяются следующими выражениями [1]:

$$\hbar\omega_{l,n} = E_g + \frac{\hbar^2}{2m_{eh} R^2} \phi_{l,n}, \quad \hbar\omega_{0,n} = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_{eh} R^2}. \quad (1.5)$$

Порог межзонного поглощения в квантовых точках сдвинут в высокоэнергетичную область, по сравнению с порогом поглощения объемного полупроводника из того же материала; верхний электронный уровень  $1S_e$  сдвигается вверх по энергии относительно дна зоны проводимости на величину  $\Delta E_e = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_e R^2}$ , а нижний дырочный уровень  $1S_h$  сдвигается вниз по энергии относительно дна валентной зоны на величину  $\Delta E_h = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_h R^2}$ .

С теоретической точки зрения, спектр межзонного поглощения света квантовой точки должен состоять из набора дискретных линий, однако реальный спектр поглощения не содержит отдельных линий ввиду значительного однородного и неоднородного уширения всех переходов (Рисунок 1.1). Причиной однородного уширения является принцип неопределенности Гейзенберга, а неоднородного — дисперсия квантовых точек по размеру. Порог межзонного погло-

щения в квантовых точках сдвинуто в коротковолновую область относительно порогового значения в объемных материалах того же состава. Оптические однофотонные переходы разрешены между уровнями, для которых выполнены правила отбора  $\Delta n = 0$  и  $\Delta l = 0$ , где  $n$  и  $l$  - главные и орбитальные квантовые числа, соответственно. Сила осциллятора энергетического перехода является безразмерной величиной, которая определяет вероятность переходов между энергетическими уровнями, то есть показывает, насколько велик вклад данного оптического перехода при взаимодействии со светом. Переходы между уровнями, не соответствующих правилам отбора, имеют слабую силу осциллятора и, как следствие, плохо разрешимы или вообще отсутствуют в реальных спектрах поглощения. Используя экспериментальные данные о положении и величине уширения основного электронно-дырочного перехода  $1S_{h3/2} - 1S_e$ , обладающего наибольшей силой осциллятора, можно определить дисперсию размеров [11] и коэффициент экстинкции данного перехода [12], соответственно.

### **1.1.2. Эффект размерного квантования носителей заряда в нанопластинах**

Нанопластины представляют собой одиночные квантовые ямы с ограниченными латеральными размерами [5–7]. В отличие от эпитаксиальных квантовых ям, нанопластины обладают атомарно гладкими гранями, а также большой разницей диэлектрических проницаемостей материала нанопластины и окружающей среды. В нанопластинах движение носителей заряда ограничено только вдоль направления их толщины, поэтому энергетический спектр данных наноструктур является дискретно-непрерывным, представляя собой сумму дискретных уровней, связанных с движением в направлении квантования, и непрерывной компоненты, описывающей движение в плоскости структуры. В квантовой яме оптические переходы разрешены между уровнями, для которых выполняется правило отбора  $\Delta n = 0$ , где  $n$  - главное квантовое число. Размерное квантование в направлении роста снимает вырождение дырочного мультиплета с

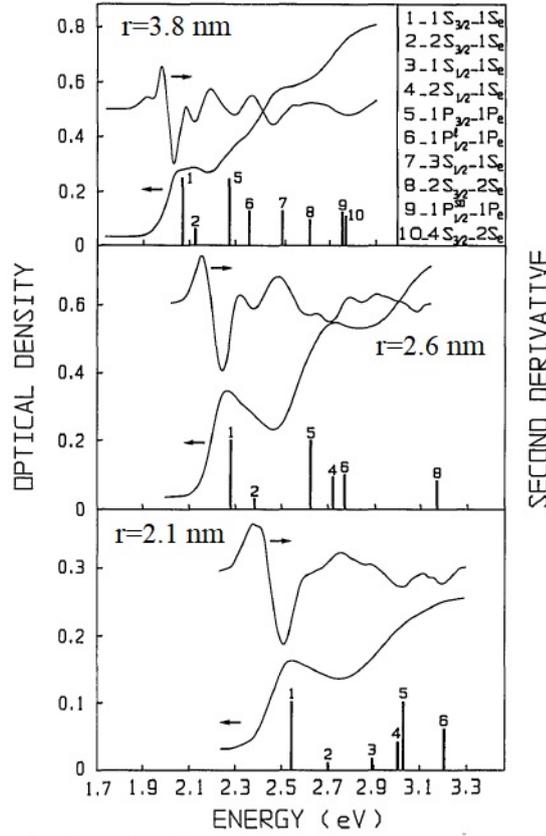


Рис. 1.1. Спектр поглощения и 2й производной от него для квантовых точек CdSe различного размера. Вертикальными линиями обозначены соответствующие переходы; длина линии соответствует силе осциллятора данного перехода [8].

полным угловым моментом  $J = 3/2$  и, таким образом, обеспечивает появление двукратно вырожденных подзон тяжелых и легких дырок. Межзонное поглощение нанопластин в одночастичном представлении (без учета кулоновского взаимодействия между носителями заряда) представляет собой серию ступенек, каждая из которых соответствует переходам между различными валентными зонами и зоной проводимости [13]:

$$\hbar\omega_n = E_g + E_{hhn} + E_{en} = E_g + \hbar^2 n^2 \pi^2 2m_{hh} d^2 + \hbar^2 n^2 \pi^2 / 2m_e d^2, \quad (1.6)$$

где  $m_{hh}$  - эффективная масса тяжелых дырок,  $d$  - толщина ямы.

Для точного описания оптических характеристик нанопластин необходимо учитывать кулоновское взаимодействие между электроном и дыркой, которое приводит к образованию двумерного экситона. В нанопластинах двумерный экситон представляется собой связанное состояние электрона и дырки, кото-

рые ограничены в пространстве эффективным двумерным боровским радиусом  $a_B^{2D} = \varepsilon^{out} \frac{m_0}{m_{eh}} a_B$  ( $m_0$  - масса свободного электрона, для CdSe  $a_B=4,55$  нм) и энергией связи, определяемой эффективной энергией Ридберга  $Ry^* = \frac{m_{eh}}{m_0 \varepsilon_{out}^2} Ry$  ( $Ry = 13,6$  эВ). В работе показано [14], что энергетический спектр двумерного экситона имеет вид:

$$E_n^{2D} = \frac{Ry^*}{(n - \frac{1}{2})}, n = 1, 2, 3 \dots \quad (1.7)$$

Видно, что для первого возбужденного состояния экситона энергия связи двумерного экситона в четыре раза больше, чем энергия связи трёхмерного экситона, а эффективный боровский радиус, наоборот, в четыре раза меньше, что говорит о возможности наблюдения ярко-выраженных экситонных линий в спектре поглощения двумерных структур при комнатной температуре. Большая энергия связи двумерного экситона также является следствием большого значения эффективной массы электрона и относительно малого значения диэлектрической проницаемости окружающей среды  $\varepsilon^{out}$ . С увеличением диэлектрической проницаемости окружающей среды  $\varepsilon^{out}$ , как и с увеличением толщины нанопластины, энергия связи экситонов увеличивается, что было неоднократно предсказано различными теоретическими моделями и подтверждено экспериментальными данными [15, 16].

С учетом кулоновского взаимодействия между носителями заряда спектр поглощения нанопластин представляет собой серию ступенек, дополненных линиями поглощения, которые соответствуют возбуждению экситонов. На Рисунке 1.2 представлены спектры поглощения и фотолюминесценции нанопластин CdSe различной толщины вблизи первого порога поглощения ( $n = 1$ ). В спектре поглощения присутствует хорошо разрешимый экситонный дублет, соответствующий переходу носителей заряда из подзоны тяжелых и легких дырок в зону проводимости (на Рисунке 1.2 обозначены  $H$  и  $L$  переход, соответственно), при этом в некоторых нанопластинах наблюдается третий пик поглощения, соответствующий переходу носителей заряда из подзоны дырок, отщепленной

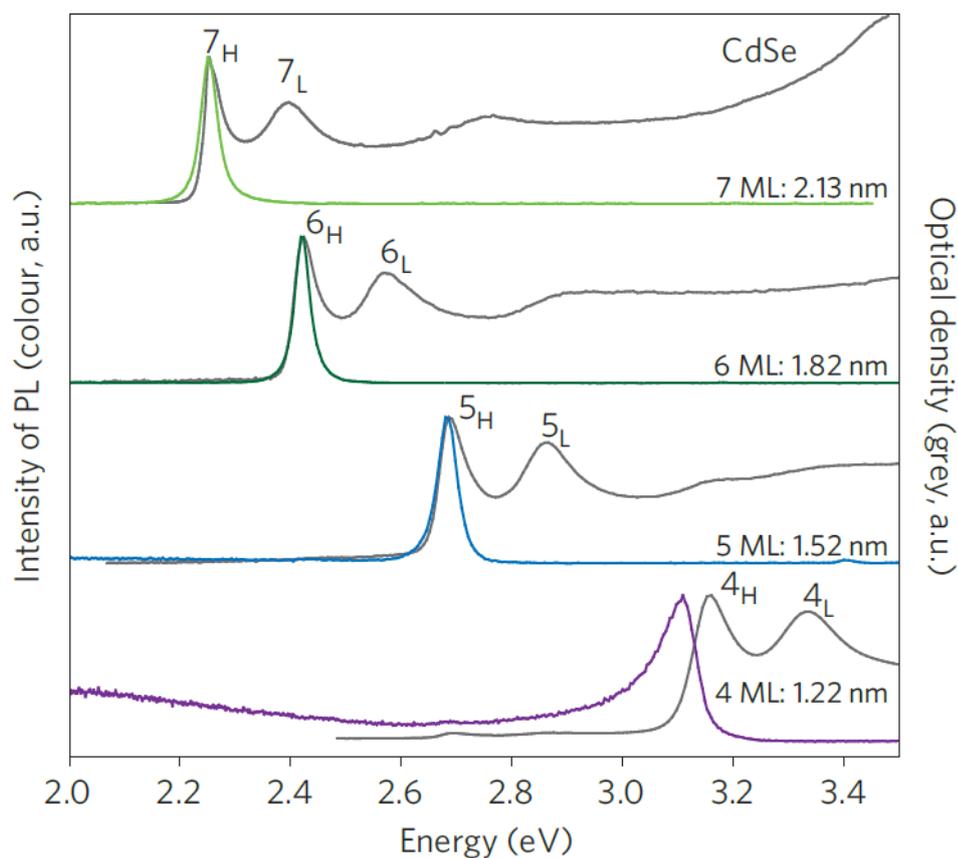


Рис. 1.2. Спектр поглощения и фотолуминесценции нанопластин CdSe различной толщины [6].

за счет спин-орбитального взаимодействия, в зону проводимости. Край поглощения сдвинут в сторону больших энергий относительно порога поглощения объемного материала вследствие квантово-размерного эффекта. Уменьшение толщины нанопластин приводит к уменьшению ширины потенциальной ямы для носителей заряда и, как следствие, к увеличению эффективной ширины запрещенной зоны, что приводит к сдвигу положения экситонных переходов в область высоких энергий. Для эпитаксиальных квантовых ям данный эффект не наблюдается. Примечательно, что с уменьшением толщины нанопластин оптический переход, связанный с переходом носителей заряда из подзоны легких дырок в зону проводимости, сдвигается в высокоэнергичную область значительно быстрее, чем переход, связанный с переходом носителей заряда из подзоны тяжелых дырок в зону проводимости. Причиной данного явления может быть сильная непараболичность подзоны легких дырок, которая возника-

ет из-за сильного влияния квантово-размерного эффекта [6]. Вне зависимости от толщины и состава нанопластин полуширина спектров люминесценции на полувысоте нанопластин составляет несколько миллиэлектронвольт, а величина стоксова сдвига составляет 2-3 нм [6], что является следствием атомарно тонкой структуры нанопластин [17]. В работе [6] показано, что сдвиг спектра люминесценции относительно спектра поглощения практически отсутствует ввиду того, что в нанопластиках величина расщепления между светлым и темным экситонами составляет значение около нескольких миллиэлектронвольт [18] (более подробно тонкая структура экситонных уровней будет рассмотрена в подразделе 1.3). Однако, стоит отметить, что для самых тонких нанопластин, толщина которых меньше 1,5 нм, величина стоксова сдвига составляет несколько десятков миллиэлектронвольт, что может быть связано с высокой концентрацией дефектов на поверхности и влиянием лигандов [6].

Для случая двумерных экситонов установлена фундаментальная связь между временем излучательной рекомбинации экситонов и шириной экситонной линии излучения [19]: время затухания люминесценции увеличивается с уменьшением величины однородного уширения спектральной линии излучения. В работах [6, 15] показано, что время затухания люминесценции в нанопластиках при низких температурах составляет несколько сотен пикосекунд, что на два порядка больше времени затухания в квантовых точках; при комнатной температуре времена затухания люминесценции в нанопластиках составляют единицы наносекунд, по сравнению с десятками наносекунд в квантовых точках. С понижением температуры время жизни экситонной фотолюминесценции уменьшается, в то время как интенсивность излучения увеличивается. Данное явление объяснено эффектом гигантской силы осциллятора, который ранее наблюдался только в эпитаксиально-выращенных квантовых ямах [19]. Квантовый выход самых тонких нанопластин (1,22 нм) составляет 2 %, а самых толстых (2,13 нм) – 50 %. Важно отметить, что спектры фотолюминесценции нанопластин определяются не только линией излучения, обусловленной межзонным переходом

носителей заряда из подзоны тяжелых дырок в зону проводимости, но также и присутствием широкой полосы люминесценции, связанной с поверхностными дефектными состояниями, которая преимущественно расположена в ближней инфракрасной области [20].

## 1.2. Влияние анизотропии формы нанокристаллов на электронные и оптические свойства

При описании движения носителей заряда в несферических нанокристаллах таких как наностержни (нанокристаллы, вытянутые вдоль одного направления), тетраподы (сростки четырех наностержней в форме высот тетраэдра) модель трехмерной потенциальной ямы с бесконечно высокими стенками требует модификации. Для создания точной теоретической модели необходимо учесть конечную высоту барьера потенциальной ямы и возможность проникновения волновой функции носителей заряда через границу, что может приводить к конечным ненулевым значениям вне нанокристалла.

К настоящему моменту существует ряд теоретических расчетов и экспериментальных наблюдений, характеризующих свойства несферических нанокристаллов. В работе [8] рассчитаны энергии для электронных и дырочных состояний в нанокристаллах CdSe для общего случая почти сферических квантовых точек в зависимости от их размера, учитывая смешивание подзон легких и тяжелых дырок, а также подзоны дырок, отщепленной за счет спин-орбитального взаимодействия. Усложнение морфологии влечет за собой изменение симметрии электрон-дырочных состояний и, как следствие, порядка оптических переходов, по сравнению со сферическими квантовыми точками. В работе [21] на примере малых эллипсоидальных нанокристаллов показано, что несферичность квантовых точек влияет на величины расщепления между дырочными подзонами и, соответственно, может изменять очередность дырочных состояний. Таким образом, в малых квантовых точках эллипсоидальной формы уровень  $1S_{h1/2}$

является наивысшим по энергии среди всех дырочных состояний.

В нанострежнях эффективная ширина запрещенной зоны, энергия оптических переходов и их осцилляторная сила в основном определяются толщиной стержня [22, 23]. В работе [22] был произведен расчёт энергетической структуры наностержней и сферических квантовых точек на основе CdSe при помощи модели цилиндрической потенциальной ямы с конечными стенками. Было показано, что поправки к энергиям составляют около  $10^{-3}$  относительно значений, рассчитанных при помощи сферической модели. В нанострежнях, как и в малых квантовых точках эллипсоидальной формы, порядок экситонных переходов может отличаться от сферических квантовых точек [24, 25].

В тетраподах оптические характеристики зависят от размера ядра и толщины отростков, длина которых не оказывает влияния на их энергетическую структуру [26]. В работе [27] показано, что диаметр ядра определяет энергию первого, второго и третьего возбужденных состояний, в то время как диаметр отростков начинает влиять на энергии переходов четвертого состояния и выше. Также показано, что при комнатной температуре спектры поглощения и фотолюминесценции тетраподов и сферических квантовых точек идентичны.

Сравнивая теоретически предсказанные свойства несферических нанокристаллов с экспериментальными данными, можно сделать вывод о том, что размерно-зависимые свойства в большей степени определяются меньшим характерным линейным размером нанокристаллов. В таком случае энергетический спектр несферических нанокристаллов в некотором приближении может быть рассчитан при помощи стандартной модели, используемой для описания возбужденных состояний в сферических квантовых точках. Именно поэтому при комнатной температуре спектры поглощения наноструктур, форма которых близка к сферической, подобны спектрам поглощения сферических квантовых точек того же размера.

Анизотропия формы нанокристалла приводит к существенному проявлению эффекта диэлектрического усиления экситонов или, другими словами, ди-

электрического конфайнмента, возникающего благодаря сильному различию диэлектрических проницаемостей внутри нанокристалла  $\epsilon^{in}$ , и в окружающей его среде  $\epsilon^{out}$ ,  $\epsilon^{out} < \epsilon^{in}$  [28, 29]. В атомарно тонких нанопластинах большинство силовых линий электрического поля, соединяющих электрон и дырку, проходят через окружающую среду. В таком случае на электрон-дырочное взаимодействие оказывают влияние потенциалы изображений, которые появляются за счет разницы диэлектрических проницаемостей. Эта разница приводит к значительному увеличению притяжения между носителями заряда и, как следствие, к усилению энергии связи экситонов. Тогда эффективное кулоновское взаимодействие между носителями заряда с учетом диэлектрического усиления экситонов имеет вид [30]:

$$V_{col}^{eff}(\vec{r}_e, \vec{r}_h) = \pm \frac{e^2}{\epsilon^{in} |\vec{r}_e - \vec{r}_h|} \pm V_{im}(\vec{r}_e, \vec{r}_h), \quad (1.8)$$

где  $V_{im}(\vec{r}_e, \vec{r}_h)$  - взаимодействие одного из носителей заряда с поляризационными зарядами на границе раздела двух сред. Точное выражение для  $V_{im}(\vec{r}_e, \vec{r}_h)$  зависит от формы и геометрии нанокристалла. Диэлектрический конфайнмент существенно проявляется в анизотропных низкоразмерных системах, таких как квантовые нити [31], нанострежни [32, 33] и нанопластины [15, 16]. Важно отметить, что для сферических нульмерных структур при режиме сильного размерного квантования эффект диэлектрического усиления экситонов не приводит к изменению энергий оптических переходов, поскольку межчастичные поправки  $V_{im}(\vec{r}_e, \vec{r}_h)$  практически полностью компенсируются взаимодействием электрона (дырки) со своим собственным зарядом-изображением  $V_{self}(\vec{r}_{e(h)})$ , который расположен вне наноструктуры и пропорционален разности диэлектрических проницаемостей [30], а кулоновское взаимодействие между носителями заряда имеет вид (1.3).

### 1.3. Тонкая энергетическая структура экситонных уровней квантовых точек и нанопластин

Анизотропия формы совместно с действием встроенного кристаллического поля и обменным взаимодействием носителей заряда приводит к возникновению тонкой энергетической структуры экситонных уровней, которую необходимо учитывать при описании механизмов возбуждения и релаксации носителей заряда. Как известно, в полупроводниковых соединениях  $A_2B_6$  с кубической структурой типа цинковой обманки валентная зона при  $k = 0$  расщеплена на четырехкратно вырожденную подзону с полным угловым моментом  $J = 3/2$  и на двухкратно вырожденную подзону с полным угловым моментом  $J = 1/2$  ( $J = L + S$  – полный угловой момент,  $L$  – орбитальный угловой момент) благодаря спин-орбитальному взаимодействию; при  $k \neq 0$  четырехкратное вырождение снимается, вследствие чего возникают двукратно-вырожденная подзона легких дырок с проекциями момента  $J_m = \pm 1/2$  и двукратно-вырожденная подзона тяжелых дырок с проекциями момента  $J_m = \pm 3/2$ . В полупроводниках  $A_2B_6$  снятие вырождения может происходить при  $k = 0$ . Таким образом, основной электронно-дырочный  $1S_{h3/2} - 1S_e$  переход оказывается восьмикратно вырожден. Электрон со спином  $s = 1/2$ , локализованный на уровне  $1S_e$ , может иметь две проекции спина ( $m_e = \pm 1/2$ ), а дырка со спином  $s = 3/2$ , локализованная на уровне  $1S_{h3/2}$ , может иметь четыре проекции спина ( $m_h = \pm 1/2; \pm 3/2$ ). Электронно-дырочная пара ( $1S_e, 1S_{h3/2}$ ) может быть охарактеризована величиной полного момента  $F_{tot} = J + S$  и его проекцией на ось анизотропии  $F$  [34]. Состояния с различными  $F$  можно разделить на две группы:  $F = \pm 2; \pm 1^L$  и  $F = 0^L; \pm 1^U; 0^U$ , где индексами  $U$  и  $L$  обозначены верхние и нижние состояния, соответственно. В случае почти сферических нанокристаллов, верхние и нижние экситонные состояния хорошо разделены по энергии на величину от нескольких до десятков миллиэлектронвольт в зависимости от размера, состава и формы нанокристаллов. В дипольном приближении экситонные состояния с

$F = \pm 1$  являются оптически активными (светлый экситон), а с  $F = \pm 2; 0$  - запрещенными (темный экситон). Таким образом, первое экситонное состояние с наименьшей энергией возбуждения ( $F = \pm 2$ ) является оптически пассивным, а следующее по энергии экситонное состояние ( $F = \pm 1$ ) – активным.

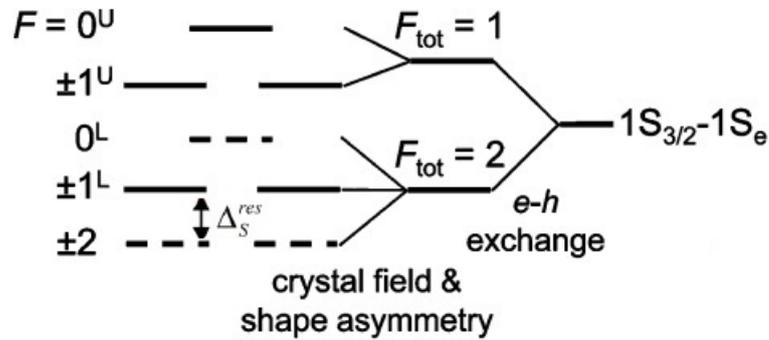


Рис. 1.3. Тонкая структура основного экситонного состояния  $1S_{h3/2} - 1S_e$ . Сплошными линиями изображены состояния светлого экситона, пунктирными линиями – состояния темного экситона [34].

При низких температурах порядка 2-10 К рекомбинация из темного состояния проявляется экспериментально в наличии «медленной» компоненты затухания фотолюминесценции, которая ускоряется с ростом температуры. Время затухания фотолюминесценции при гелиевых температурах достигает значения нескольких микросекунд [35]. К настоящему моменту времени вопрос о причинах активации излучения темных экситонов изучен не до конца. Рекомбинация темных экситонов может происходить за счет возмущений, которые смешивают состояния темного экситона с одним или несколькими состояниями оптически разрешённых светлых экситонов [36]. Возмущение, приводящие к смешиванию экситонных состояний, может являться следствием понижения симметрии нанокристалла и/или фононного взаимодействия, а также может быть создано внешним магнитным полем. Вдобавок к вышеперечисленным механизмам, существенную роль в активации темных экситонов играет пассивация квантовых точек, поскольку оборванные связи на поверхности нанокристаллов могут проявлять парамагнитные свойства даже при отсутствии внешнего магнитного поля.

Разницу между наименьшим оптически активным состоянием и наивысшим оптически пассивным состоянием называют резонансным стоксовым сдвигом  $\Delta_s^{res}$ , который увеличивается с уменьшением размера нанокристалла. При резонансном возбуждении основного экситонного перехода в квантовых точках CdSe величина энергии  $\Delta_s^{res}$  варьируется от 1 мэВ до 20 мэВ при изменении радиуса нанокристалла от 4,3 нм до 1,2 нм [37]. Однако, при нерезонансном возбуждении основного экситонного перехода в квантовых точках CdSe того же размера наблюдается нерезонансный стоксов сдвиг  $\Delta_s^{nres}$ , величина которого может достигать  $\sim 100$  мэВ [38]. Большое значение  $\Delta_s^{nres}$ , в сравнении с  $\Delta_s^{res}$ , объясняется рекомбинацией с участием экситонных уровней  $1^U$  и  $0^U$ , энергия возбуждения которых на 30-50 мэВ больше, чем энергия возбуждения светлого экситона ( $1^L$  уровня). Большой красный сдвиг спектра фотолюминесценции относительно спектра поглощения также может быть объяснен участием LO-фонона в рекомбинации экситонов. В данном случае  $\Delta_s^{nres}$  рассматривается как сумма  $\Delta_s^{res}$  и энергии LO-фонона.

Экспериментальным подтверждением наличия темных состояний является эффект мерцания фотолюминесценции одиночной квантовой точки в условиях постоянной накачки [39]. Методом одиночной спектроскопии показано, что квантовая точка случайно-периодически переходит из люминесцирующего (он-состояние) в тёмное (off-состояние) состояние. Вероятностное распределение off-интервалов подчиняется степенному закону, а длительности интервалов могут составлять  $10^{-6} - 10^1$  с. В настоящее время существует несколько моделей, описывающих эффект мерцания квантовых точек, однако наиболее частое предположение заключается в том, что один из носителей заряда делокализуется на поверхность квантовой точки, что соответствует заряженному неизлучающему состоянию, а после возвращается обратно в квантовую точку, приводя ее в электрически нейтральное излучающее состояние [40].

В нанокристаллах планарной геометрии также существует тонкая структура экситонных уровней. Сильное размерное квантование вдоль направления

роста нанопластин приводит к расщеплению между экситонными состояниями, образованными легкой и тяжелой дырками, значение которого может достигать 150 мэВ. При этом низшими по энергии оказываются состояния, образованные с тяжелой дыркой. В работе [41] впервые изучено расщепление между состояниями светлого и темного экситона в нанопластинах CdSe, а также исследована зависимость величины расщепления от толщины нанопластин. Нижние экситонные состояния с проекцией полного момента на ось анизотропии  $F = \pm 2$  (далее обозначаемые как  $\langle F | - \text{forbidden}$ ), соответствующие темному экситону, и с  $F = \pm 1^L$  (далее обозначаемые как  $\langle A | - \text{allowed}$ ), соответствующие светлному экситону, представлены на Рисунке 1.4а. Установлено, в нанопластинах CdSe со структурой цинковой обманки величина расщепления между уровнями светлого и темного экситона  $\Delta E_{AF}$  обратно пропорциональна толщине нанопластины  $L$  и составляет величину  $\sim 3\text{-}6$  мэВ (Рисунок 1.4б). В нанопластинах, как и

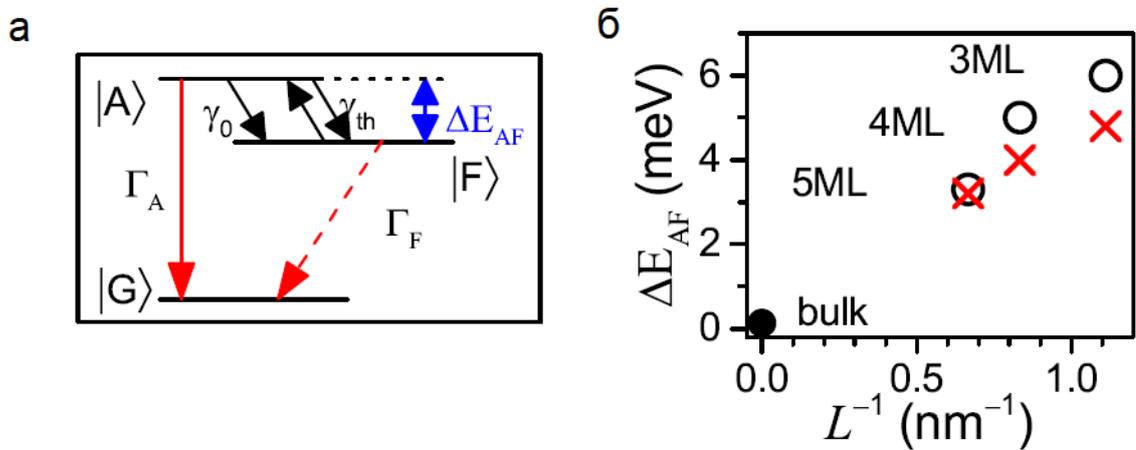


Рис. 1.4. а) Трехуровневая схема с процессами рекомбинации и релаксации между состояниями темного и светлого экситона,  $\pm 2$  и  $\pm 1^L$ , соответственно;  $G$  – невозбуждённое состояние,  $\Gamma_A$  и  $\Gamma_F$  – темп излучательной рекомбинации темного и светлого экситона, соответственно, б) зависимость энергии расщепления  $\Delta E_{AF}$  от обратной толщины  $1/L$ . Черные круги соответствует теоретическим расчетам, красные крестики получены из экспериментальных спектров сужения линии люминесценции [41].

в квантовых точках, наблюдается эффект мерцания фотолюминесценции, что также является экспериментальным подтверждением существования темных

состояний. В работе [42] показано, что распределение off-интервалов, как и в квантовых точках, подчиняется степенному закону, однако длительность интервалов между on- и off-состояниями составляет десятки миллисекунд, что значительно больше, чем для случая сферических нанокристаллов.

#### **1.4. Оптические свойства квантовых точек типа ядро-оболочка**

Множество современных методов коллоидного синтеза позволяют получить различные многокомпонентные квантовые точки с высокой степенью стабильности и монодисперсности [43–46]. По мере уменьшения размеров нанокристаллов происходит увеличение доли атомов, находящихся на поверхности частицы, что приводит к образованию оборванных связей и, как следствие, формированию дополнительного набора энергетических уровней [47]. Создание оболочки-шубы из органического стабилизатора (ТОРО - триоктилфосфин оксид, ТОР – триоктилфосфин и прочие) позволяет во многих случаях пассивировать поверхностные дефекты и повысить устойчивость к окислению [48]. Внешний органический слой из адсорбированных поверхностно-активных лигандов ориентирован полярным участком к поверхности квантовой точки, а гидрофобным участком в сторону неполярного растворителя, в котором они диспергированы. Значение оболочки, покрывающей квантовые точки, заключается в уменьшении деформации внутри нанокристалла и, как следствие, в предотвращении роста дислокаций, сохранении первоначальных форм и размеров квантовых точек.

В качестве оболочки неорганического ядра квантовых точек может также выступать полупроводник другого типа [49]. Создание наночастиц типа ядро-оболочка позволяет не только уменьшить вклад поверхностных состояний в синтезируемых нанокристаллах, но и существенно варьировать оптические свойства квантовых точек. В отличие от оболочки из органического стабилизатора, полупроводниковый пассивирующий слой вносит вклад в электронно-дыроч-

ные состояния квантовых точек. Основное различие между использованием в качестве оболочек полупроводников с различной шириной запрещенной зоны заключается в изменении положения валентной зоны и зоны проводимости. На Рисунке 1.5 приведено положение края запрещенных зон для некоторых полупроводниковых объемных соединений группы  $A_2B_6$ .

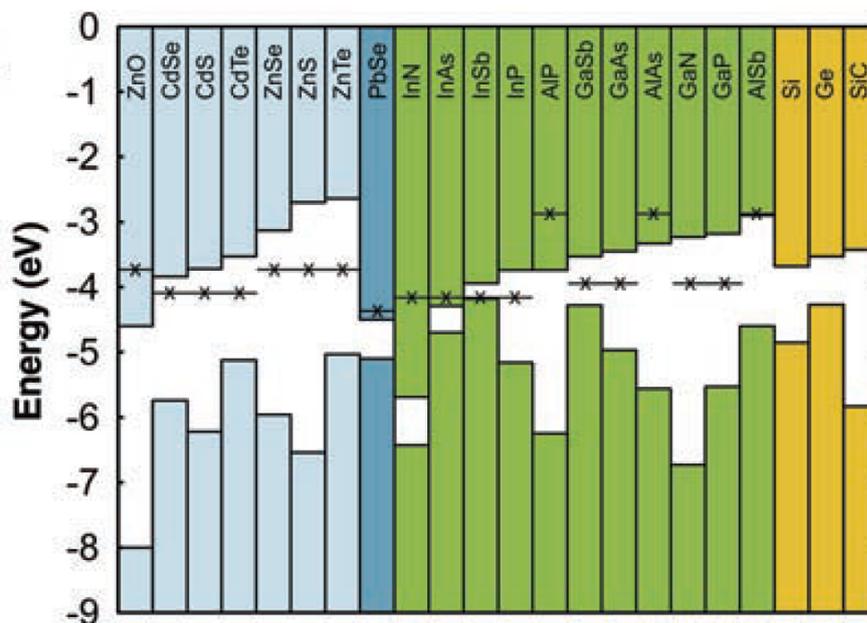


Рис. 1.5. Положения краев запрещенных зон полупроводниковых объемных соединений  $A_2B_6$  относительно уровня электрона в вакууме [50].

В зависимости от величины рассогласования энергетических зон выбранных материалов, используемых для создания ядра и оболочки, можно выделить три типа гетероструктурных квантовых точек с различным типом локализации носителей заряда, который задается положением уровней размерного квантования (Рисунок 1.6). Первый и второй тип (Рисунок 1.6а, 1.6б) соответствует локализации носителей заряда в одной части гетероструктуры и по разные стороны гетерограницы, соответственно. Квази-второй тип (Рисунок 1.6в) соответствует делокализации одного из носителей заряда по всему объему наночастицы и локализации второго носителя заряда в одной из областей гетероперехода. Также выделяют особый случай гетероструктурных квантовых точек первого типа, так называемые инвертированные квантовые точки (Рисунок 1.6а), в которых

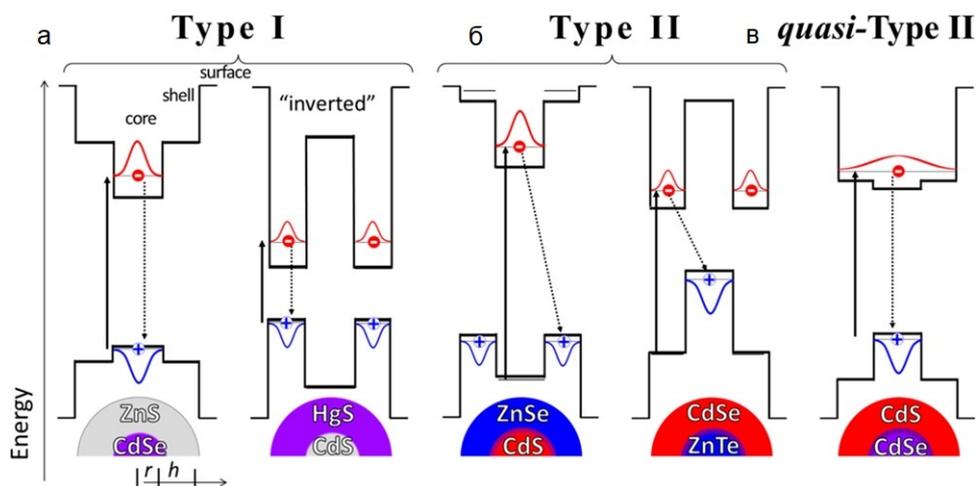


Рис. 1.6. Схематичное представление гетероструктурных квантовых точек а) первого типа и инвертированного первого типа, б) второго типа, в) квази-второго типа. Волновая функция электронов и дырок обозначена красным и синим цветом, соответственно. Процессы поглощения и испускания фотонов обозначены черными сплошными и прерывистыми стрелками, соответственно [51].

возможна смена типа локализации носителей заряда в зависимости от толщины оболочки. Важно отметить, что в наночастицах ядро-оболочка распределение носителей заряда по гетеропереходу определяются не только знаком и величиной рассогласования зон, но и размером наноструктуры, в отличие от объемных гетероструктур. В объемных гетероструктурах возможны гетеропереходы первого, второго, третьего (рассогласование зон, как у второго типа, но при этом зоны не перекрываются) и четвертого типа (образован на границе двух полупроводников, один из которых бесщелевой). Сведения о гетероструктурных наночастицах третьего и четвертого типа на данный момент в литературе отсутствуют.

Для синтеза наночастиц типа ядро-оболочка обычно используют материалы с близкими параметрами кристаллической решетки. Рассогласования параметров решетки ядра и оболочки неизбежно приводят к возникновению механических деформаций, которые распространяются на несколько периодов решетки. Механические напряжения (сдвиг краев зон) влекут за собой изменение длин связи между атомами и, как следствие, изменение положений энергетиче-

ских уровней. Электронные уровни сдвигаются значительно сильнее, чем дырочные, поскольку потенциал деформации обратно пропорционален плотности состояний носителей заряда [52]. Напряжения в решетке могут существенно изменять величину запрещенной зоны, что в некоторых случаях приводит даже к смене типа гетероперехода. Согласно результатам работы [53], основные деформации приходится на область ядра квантовой точки.

Изменяя размер нанокристалла, можно одновременно управлять локализацией носителей заряда в определенных областях гетероперехода и модифицировать оптические характеристики квантовых точек. Таким образом, оказывается возможным управлять не только полосой поглощения и фотолюминесценции квантовых точек, но и временем безызлучательной Оже-рекомбинации, а также энергией экситон-экситонного взаимодействия [54]. Рассмотрим более подробно влияние пространственной локализации носителей заряда на оптические свойства квантовых точек типа ядро-оболочка.

**Первый тип.** Ширина запрещенной зоны оболочки больше, чем ширина запрещенной зоны ядра; края зон симметричны относительно друг друга (Рисунок 1.6а). В этом случае возбужденным электронам и дыркам энергетически выгодно находиться в полупроводнике с меньшей шириной запрещенной зоны [55], поэтому спектр поглощения и фотолюминесценции квантовых точек первого типа определяются размером и материалом ядра. Полупроводниковая оболочка изолирует ядро от воздействия окружающей среды, повышая устойчивость к окислению и фотостабильность. В то же время она пассивирует оборванные связи на поверхности нанокристалла, уменьшая количество состояний в запрещенной зоне, повышая интенсивность фотолюминесценции и квантовый выход [56]. Наиболее исследованными квантовыми точками данного типа являются CdSe/CdS и CdSe/ZnS. Спектр поглощения и фотолюминесценции квантовых точек первого типа сдвинут на 10-15 нм в красную область, по сравнению квантовыми точками такого же размера без оболочки, что связано с проникновением волновой функции электронов в неорганическую оболочку. Величина

красного сдвига поглощения, обусловленного частичной делокализацией носителей заряда, зависит как от величины рассогласования зон материалов оболочки и ядра, то есть от высоты потенциального барьера, так и от количества слоев оболочки.

**Инвертированный первый тип.** Ширина запрещенной зоны оболочки меньше, чем ширина запрещенной зоны ядра; края зон симметричны относительно друг друга (Рисунок 1.6а) [57]. Наиболее исследованными квантовыми точками данного типа являются ZnSe/CdSe, CdS/CdSe, CdS/HgS. На Рисунке 1.7 схематично проиллюстрирована смена типа пространственной локализации носителей заряда для квантовых точек ZnSe/CdSe, а также их спектры поглощения [58].

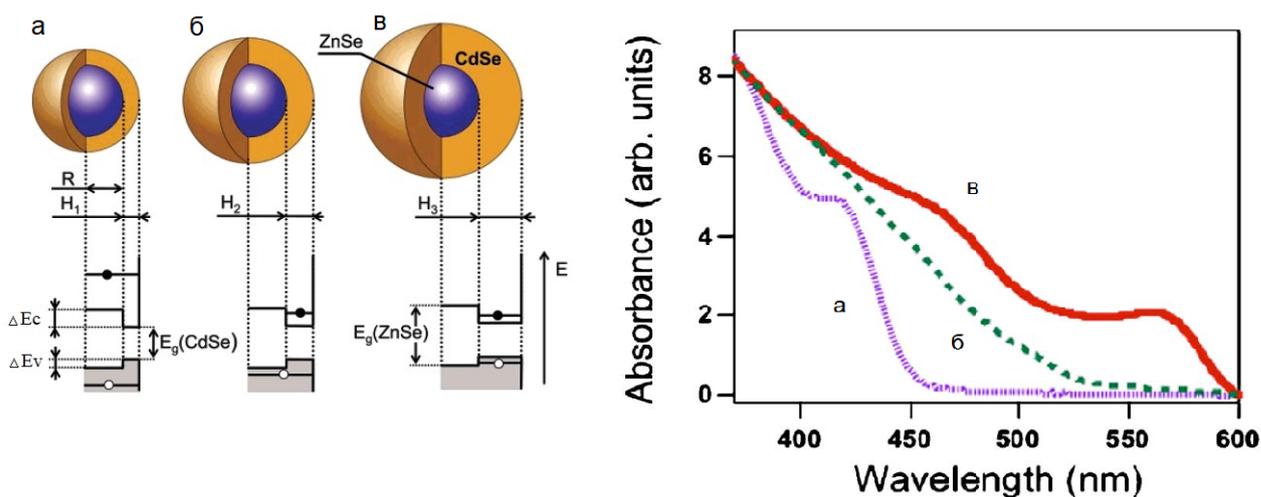


Рис. 1.7. Схематичное представление пространственной локализации носителей заряда в квантовых точках ZnSe с различной толщиной оболочки CdSe [59] и спектры поглощения данных нанокристаллов [58].

При достаточно тонком слое оболочки носители заряда делокализованы по всему объему нанокристалла; в этом случае полоса экситонного поглощения определяется размером и материалом ядра квантовой точки, как и в случае гетероструктур первого типа (Рисунок 1.7а). По мере увеличения толщины оболочки большая часть электронов локализуется в оболочке, при этом дырки в основном остаются нелокализованными; носители заряда становятся простран-

ственно-разделенными между двумя областями гетероперехода, что характерно для квантовых точек второго типа, описание которых приведено ниже (Рисунок 1.7б). Если слой оболочки достаточно толстый, то электроны и дырки локализируются в оболочке, а полоса экситонного поглощения определяется толщиной и материалом оболочки квантовой точки (Рисунок 1.7в) [59].

**Второй тип.** Ширина запрещенной зоны оболочки сопоставима с шириной запрещенной зоны ядра; края зон сдвинуты относительно друг друга (Рисунок 1.6б). В этом случае один из носителей заряда находится в ядре, а другой — в оболочке [60]. Примерами квантовых точек второго типа являются CdTe/CdSe, CdSe/CdTe, CdS/ZnSe, ZnTe/CdSe, ZnTe/ZnSe. Благодаря пространственному разделению носителей заряда между ядром и оболочкой интеграл перекрытия волновых функций электрона и дырки мал, что приводит к уменьшению вероятности излучательной рекомбинации и, как следствие, к увеличению времени жизни фотовозбужденных носителей заряда от нескольких десятков до сотни наносекунд [61]. На Рисунке 1.8 представлены спектры поглощения и фотолюминесценции квантовых точек ZnTe/ZnSe с различной толщиной оболочки [60].

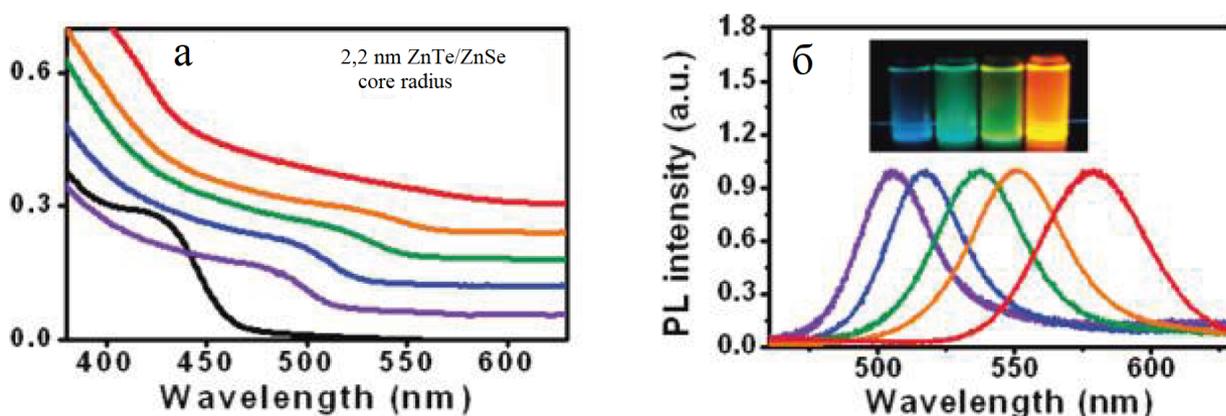


Рис. 1.8. Спектры а) поглощения и б) фотолюминесценции квантовых точек ZnTe/ZnSe с различной толщиной оболочки [60].

С увеличением толщины оболочки интенсивность экситонного пика уменьшается, а весь спектр трансформируется в бесструктурный «хвост» поглощения (Рисунок 1.8а), при этом спектральная линия фотолюминесценции не уширяет-

ся (Рисунок 1.8б). Причиной подавления экситонной полосы поглощения в квантовых точках второго типа является уменьшение силы осциллятора перехода, связанного с образованием непрямого экситона. Максимум фотолюминесценции сдвигается в красную область вследствие уменьшения эффективной ширины запрещенной зоны. Уменьшение экситонного поглощения и красный сдвиг фотолюминесценции могут быть использованы для получения вынужденного излучения при более низких пороговых мощностях возбуждения. Кинетика затухания фотолюминесценции носит сложный мультиэкспоненциальный характер [61], что, вероятно, обусловлено взаимодействием с дефектными состояниями. В квантовых точках второго типа эффективная ширина запрещенной зоны определяется разницей между дном зоны проводимости одного материала  $E_c$  и потолком валентной зоны второго материала  $E_v$  с меньшей энергией ионизации. Таким образом, оказывается возможным создать наноструктуру, ширина запрещенной зоны которой меньше, чем ширина запрещенной зоны каждого из материалов, образующих гетеропереход. Пространственное разделение носителей заряда также влияет на положение экситонных переходов за счет наведенного внутреннего электрического поля внутри квантовой точки, которое возникает благодаря кулоновскому взаимодействию между носителями заряда, локализованных в разных областях гетероперехода. Внутреннее поле оказывает воздействие на поведение мультиэкситонов и биэкситонов, в частности, мультиэкситонная полоса излучения сдвигается в синюю область спектра [62], а энергия связи биэкситона достигает значений порядка сотни миллиэлектронвольт [54].

**Квази-второй тип.** Ширина запрещенной зоны оболочки сопоставима с шириной запрещенной зоны ядра; края зоны проводимости существенно сдвинуты относительно друг друга, края валентной зоны практически не сдвинуты (или наоборот) (Рисунок 1.6в). Величина энергетического барьера для электронов на границе некоторых гетероструктур может достигать значения порядка десятых электронвольт, и поэтому, уже при незначительных деформациях можно получить ситуацию, при котором энергетический барьер становится равным

нулю, то есть носитель заряда оказывается делокализованным по всему объему нанокристалла. Гетероструктурные нанокристаллы, в которых дырка локализована в ядре, а электрон делокализован по всему объему, называют квантовыми точками квази-второго типа. Примерами квантовых точек квази-второго типа являются CdSe/CdS и PbSe/CdSe. Примечательно, что в квантовые точки CdSe/CdS в зависимости от соотношения размеров ядер и толщин оболочек могут являться как квантовыми точками первого типа, так и квази-второго типа. При увеличении толщины оболочки спектры поглощения и фотолюминесценции данных нанокристаллов сдвигаются в область низких энергий, что является следствием делокализации электронов [63]. Квантовый выход квантовых точек квази-второго и первого типа того же состава сопоставимы.

## 1.5. Оптические свойства некоторых легированных квантовых точек

Наряду с наращиванием оболочки, легирование является еще одним эффективным способом создания новых и/или модификации имеющихся свойств квантовых точек. Легирование по-разному изменяет характеристики нульмерных и объемных структур. Например, введение одного примесного атома в кристаллическую решетку квантовой точки диаметром 4 нм, в среднем содержащей около 1000 атомов, приводит к концентрации примесей  $\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , что характерно для случая сильного легирования в объемных полупроводниках [64].

Множество работ посвящено введению магнитных примесей, таких как Mn, Co, Ni, в кристаллическую структуру нанокристаллов [65–67]. Частично заполненные электронные оболочки данных примесей приводят к образованию магнитно-активных центров в квантовых точках, что влечет за собой ряд интересных магнитных и спиновых эффектов. Например, в квантовых точках Cd(Mn)Se, размер которых меньше 3,5 нм, примесный центр магния находится в запрещенной зоне, в то время как в объемном материале CdSe он расположен

в зоне проводимости. Благодаря обменному взаимодействию между магнитными моментами ионов магния и носителями заряда в квантовых точках, легированных магнием, время жизни экситонной фотолюминесценции при комнатной температуре достигает значений порядка нескольких микросекунд [68].

Помимо введения магнитных центров, к сегодняшнему моменту имеется большое количество работ по легированию квантовых точек неизовалентными примесями, то есть примесями, валентность которых отличается от валентности замещаемых ими атомов основного вещества (например, Cu, Ag, In) [69–71]. С точки зрения практического применения, особый интерес представляет легирование квантовых точек примесями меди, поскольку введение данных ионов приводит к появлению широкой интенсивной полосы люминесценции в ближнем инфракрасном диапазоне. Подбирая квантовые точки специального состава и размера, можно создать нанокристаллы, спектр поглощения которых находится в видимом диапазоне, а спектр излучения - в красной области.

Для полупроводниковых соединений  $A_2B_6$ , в том числе для CdSe, медь является естественной примесью, встраиваемой равномерно без образования кластеров в структуру основного вещества. Медь входит в узлы кристаллической решетки CdSe, замещая атомы кадмия. Встраивание меди в узел решетки CdSe энергетически более выгодно, по сравнению с междоузельным положением [72]. Медь в CdSe является акцепторной примесью. В объемном материале CdSe, легированном медью, энергетический уровень, расположенный на величину порядка одного электронвольта выше края валентной зоны, ассоциируется с присутствием меди. В нем также присутствуют мелкие донорные примеси (расположены выше края валентной зоны на величину, порядка нескольких сотых электронвольт) и энергетический уровень, ответственный за температурное и оптическое тушение фотолюминесценции и который тоже может быть связан с присутствием меди (расположен выше края валентной зоны на несколько десятых электронвольт) [73]. Сечение захвата дырки и электрона на уровень с энергией 0,6 мэВ составляет  $\sim 10^{-13}$  мэВ и  $\sim 10^{-18}$  мэВ, соответственно, что

говорит о более вероятностном захвате дырки на примесный центр меди [74]. Существует несколько механизмов люминесценции полупроводников  $A_2B_6$ , легированных медью: 1) механизм Шена-Клазенса (Рисунок 1.9, стрелка 1) подразумевает рекомбинацию фотовозбужденного электрона и захваченной на акцепторный центр дырки, 2) механизм Ламбе-Клика (Рисунок 1.9, стрелка 2) подразумевает рекомбинацию фотовозбужденной дырки и захваченного на донорный центр электрона, 3) донорно-акцепторный механизм Преснера-Вильяма-Эшпла (Рисунок 1.9, стрелка 3). В этом случае фотовозбужденные электрон и дырка захватываются на донорный уровень-активатор и акцепторный уровень меди, соответственно, а после носители заряда рекомбинируют с излучением фотона [75]. Тип и количество вводимого активатора определяют механизм люминесценции в люминофоре и полосу излучения, которая может находиться в синей, зеленой и красной областях спектра.

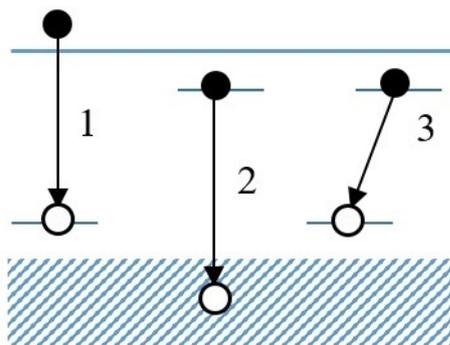


Рис. 1.9. Механизмы люминесценции в объемных полупроводниках, легированных медью: 1) Шена-Клазенса, 2) Ламбе-Клика и 3) Преснера-Вильяма-Эшпла [75].

В работах по изучению полупроводниковых квантовых точек  $A_2B_6$ , легированных медью, встречаются различные данные о зарядовом состоянии меди, в связи с чем выделяют две модели медной люминесценции. Согласно некоторым работам, изначально медь имеет степень окисления  $+1$  [77, 78]. Состояние  $Cu^{+1}$  соответствует полностью заполненной  $3d^{10}$  оболочке и является оптически неактивным, и поэтому оно не задействовано в процессах излучательной рекомбинации. Однако, в случае оптического возбуждения  $Cu^{+1}$  захватывает дырку и пе-

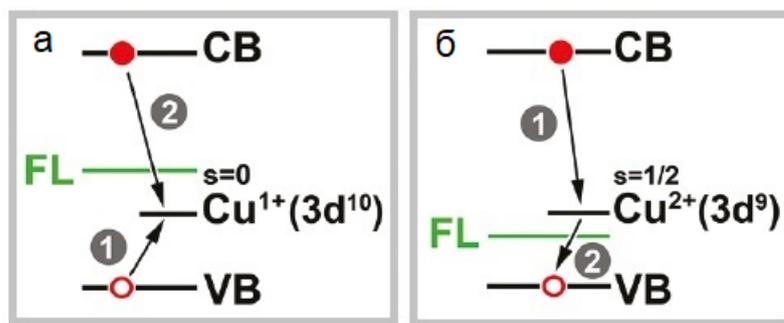


Рис. 1.10. Механизмы люминесценции в квантовых точках, легированных медью, при изначальных а)  $Cu^{+1}$  и б)  $Cu^{+2}$  зарядовых состояниях примеси [76].

переходит в состояние  $Cu^{+2}$  (Рисунок 1.10а, стрелка 1), в котором имеются неспаренные электроны на  $3d^9$  оболочке.  $Cu^{+2}$  состояние, в отличие от состояния  $Cu^{+1}$ , является оптически активным. В рамках одноэлектронной модели состояния  $Cu^{+1}$  и  $Cu^{+2}$  могут быть показаны одним и тем же энергетическим уровнем. Люминесценция происходит за счет излучательной рекомбинации фотовозбужденного в зоне проводимости электрона и дырки на  $Cu^{+2}$ -уровне (Рисунок 1.10а, стрелка 2). Тем не менее в некоторых работах приводятся данные о том, что изначально медь уже имеет степень окисления +2 [76, 79] (Рисунок 1.10б). В этом случае, как и в предыдущем, фотовозбужденный электрон рекомбинирует с дыркой, локализованной на уровне  $Cu^{+2}$  (Рисунок 1.10б, стрелка 1), и далее безызлучательным образом переходит в валентную зону (Рисунок 1.10б, стрелка 2). В отличие от предыдущей модели люминесценции, излучательная рекомбинация может происходить даже при отсутствии фотовозбужденных носителей заряда за счет рекомбинации электронов с мелких ловушек, находящихся вблизи зоны проводимости, и дырок, находящихся на уровне  $Cu^{+2}$ . Важно отметить, что при оптическом возбуждении рекомбинация носителей заряда с участием уровня  $Cu^{+2}$  конкурирует с процессами быстрой межзонной рекомбинации фотовозбужденных электронов и дырок. Устранение канала межзонной рекомбинации осуществляется при помощи лигандов, которые, как известно, играют роль ловушек для фотовозбужденных в валентной зоне дырок.

В полупроводниковых квантовых точках  $A_2B_6$ , легированных медью, по-

ложение энергетического уровня примеси остается постоянным относительно уровня вакуума и меняется в зависимости от состава нанокристалла [80] (Рисунок 1.11).

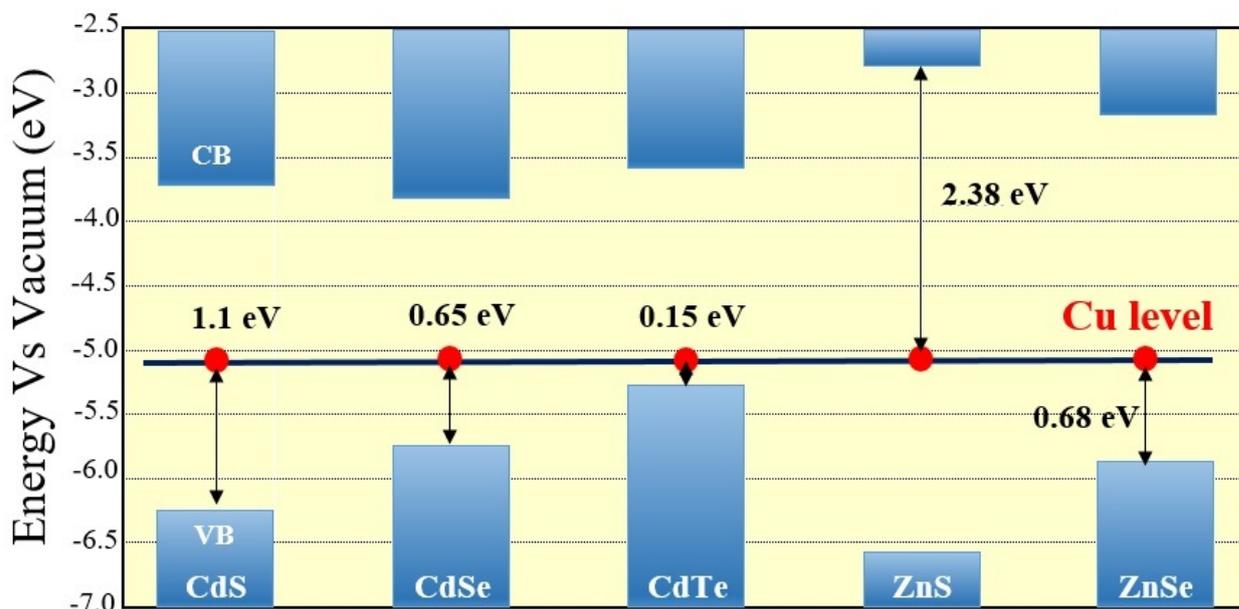


Рис. 1.11. Положение энергетического уровня меди для некоторых полупроводников [80].

Введение меди в кристаллическую структуру квантовой точки приводит к образованию глубокого акцепторного уровня. С уменьшением размера квантовой точки энергетический зазор между положением акцепторного центра меди и края валентной зоны увеличивается (Рисунок 1.12а). Варьируя размер квантовых точек, легированных медью, можно эффективно управлять полосой люминесценции в широком спектральном диапазоне (Рисунок 1.12б) [79].

Появление глубокого акцепторного уровня в зонной структуре квантовых точек приводит к появлению неэкситонной полосы люминесценции, сдвинутой в область низких энергий относительно края поглощения (Рисунок 1.13а). Сопоставляя значение стоковского сдвига и положение энергетического уровня меди, зависящего от состава и размера нанокристалла, становится понятно, что полоса люминесценции в красной области связана с появлением новых излучательных центров, вызванных введением меди в структуру квантовой точки [76]. Время излучательной рекомбинации носителей заряда с участием уровня меди состав-

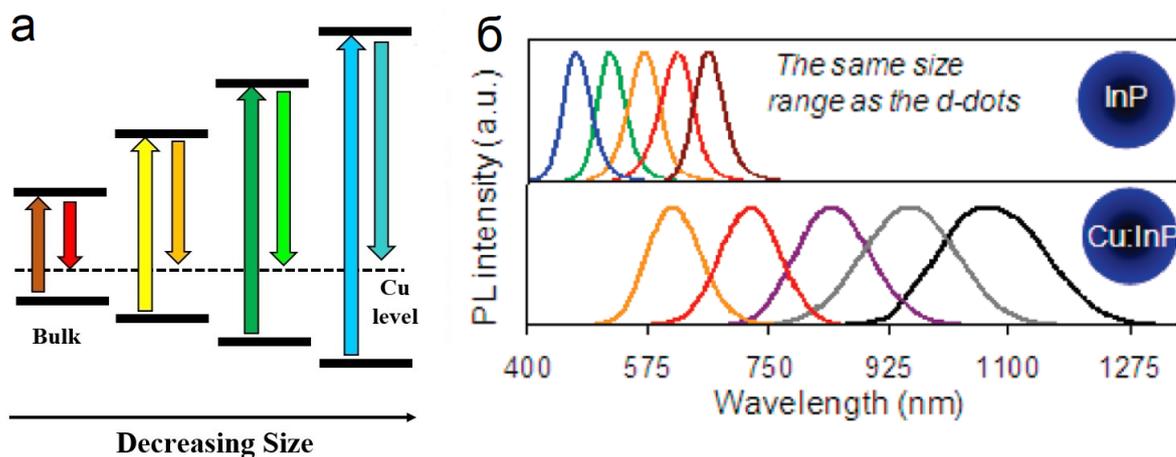


Рис. 1.12. Схематичное представление энергетических диаграмм квантовых точек, легированных медью, различного размера [80], б) спектры экситонной и медной фотолюминесценции нелегированных и легированных медью квантовых точек InP различного размера, соответственно [79].

ляет значение около нескольких сотен наносекунд [76, 78] (Рисунок 1.13б), что на порядок больше времени межзонной рекомбинации носителей заряда, характерные значения которой составляет от одной до двадцати наносекунд в нанокристаллах [81]. Большое время релаксации с глубоких акцепторных уровней является следствием малого перекрытия волновых функций электрона и дырки, локализованной на уровне меди. Для легированных квантовых точек кривая кинетики фотолюминесценции не является моноэкспоненциальной. Медленная компонента затухания фотолюминесценции наблюдается только у легированных квантовых точек и, вероятно, обусловлена обменом энергии между атомами меди и поверхностными состояниями.

Одновременное наблюдение двух полос фотолюминесценции с различными временами затухания можно объяснить несколькими способами. В работах [76, 80] предполагается, что данное явление указывает на существование двух подансамблей квантовых точек с разными каналами релаксации носителей заряда. Считается, что интенсивность длинноволновой фотолюминесценции определяется подансамблем квантовых точек, имеющих дефектные состояния вблизи валентной зоны, а интенсивность экситонной фотолюминесценции - по-

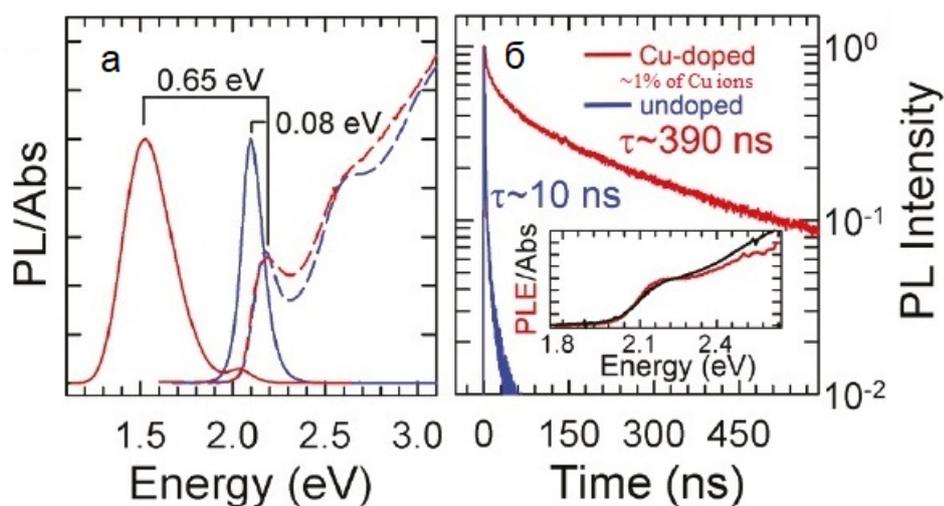


Рис. 1.13. а) Спектры фотолюминесценции (сплошные линии) и поглощения (прерывистые линии) легированных медью (красный цвет) и нелегированных (синий цвет) квантовых точек ZnSe/CdSe, б) кинетика фотолюминесценции легированных медью (красный цвет) и нелегированных (синий цвет) квантовых точек ZnSe/CdSe [76].

дансамблем квантовых точек, у которых отсутствуют дефектные состояния. В рамках данной интерпретации, подразумевается, что медь имеет зарядовое состояние  $+2$ . В квантовых точках с большой долей поверхностных ловушек фотовозбужденная дырка захватывается на дефектный уровень, вследствие чего межзонный канал рекомбинации блокируется, а канал рекомбинации фотовозбужденного в зоне проводимости электрона с локализованной на уровне меди дырки открывается (Рисунок 1.10б, стрелка 1). В квантовых точках, у которых отсутствуют дефектные состояния, происходит противоположная ситуация: канал быстрой (около десяти наносекунд) экситонной рекомбинации «открыт», а канал медленной (примерно несколько сот наносекунд) рекомбинации с участием уровня меди «закрыт». В рамках данной интерпретации, сопоставляя интенсивность экситонной и неэкситонной люминесценции, нельзя напрямую делать выводы о количестве введенных в нанокристалл атомов меди.

Однако, в работе [82] предполагается, что экситонная и неэкситонная полосы фотолюминесценции связаны с излучением подансамблей нелегированных и легированных квантовых точек, соответственно. В этой работе предполагается, что медь имеет начальное зарядовое состояние  $+1$ . С увеличением concentra-

ции примеси меди количество нелегированных нанокристаллов уменьшается, что приводит к снижению интенсивности экситонной и увеличению интенсивности длинноволновой фотолюминесценции (Рисунок 1.14а). Интенсивность длинноволновой фотолюминесценции практически линейно растет в зависимости от концентрации атомов меди (Рисунок 1.14б). Стоит отметить, что в нелегированных квантовых точках (Рисунок 1.14а, кривая 1) также присутствует широкая полоса неэкситонной фотолюминесценции с временем жизни около двухсот наносекунд, которая обусловлена присутствием глубоких поверхностных дефектов, связанных с оборванными связями нестабилизированных атомов селена на поверхности квантовой точки [83].

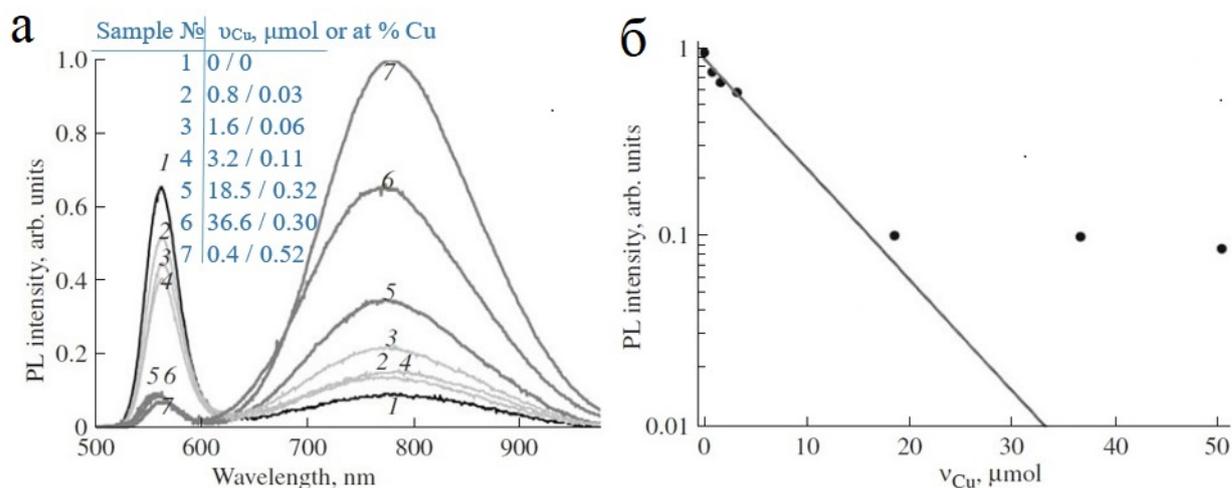


Рис. 1.14. а) Спектры фотолюминесценции квантовых точек CdSe с различным количеством введенного прекурсора меди; цифрами обозначен номер образца, б) зависимость экситонной фотолюминесценции от количество добавленного прекурсора меди [82].

Если предположить, что введение одного и более атома меди тушит длинноволновую фотолюминесценцию, то используя значение интенсивности экситонной фотолюминесценции, можно оценить распределение примесных атомов в квантовой точке. При малом содержании примеси, то есть когда отношение количества атомов меди к количеству атомов кадмия не превышает значение 0,5-1 % ( $N_{Cu}/N_{Cd} < 0,5 - 1 \%$ ), вероятность отсутствия меди в структуре нанокристалла  $P_0$  пропорциональна интенсивности экситонной фотолюминесценции  $I_{PL}$  и может быть найдена из выражения нормального распределения Пуассона:

$$I_{PL} - P_0 = e^{-xN_{Cd}} = e^{\frac{k}{\nu_{QD}} \nu_{Cu}}, \quad (1.9)$$

где  $\nu_{QD}$  - общее количество синтезированных квантовых точек,  $\nu_{Cu}$  - количество добавленного прекурсора меди,  $x$  - средняя мольная доля примеси в образце,  $N_{Cd}$  - число атомов кадмия,  $k$  - коэффициент распределения меди между всеми нанокристаллами и реакционной средой (не зависит от состава). Данные о распределении атомов меди в нанокристаллах CdSe хорошо коррелируют со значениями, полученными прямыми методами атомно-эмиссионной спектроскопии. На Рисунке 1.14б показана зависимость экситонной фотолюминесценции от количество добавленного прекурсора меди. При добавлении большого количества меди, когда отношение атомов меди  $N_{Cu}$  к количеству атомов кадмия  $N_{Cd}$  превышает значение 0,5-1 %, возможно отклонение от теоретически предсказанной зависимости, что может быть связано с ненулевой, но достаточно малой, вероятностью экситонной фотолюминесценции в квантовых точках с медью или непостоянством  $k$ .

В случае добавления большого количества прекурсора меди ( $N_{Cu}/N_{Cd} > 0,5$  - положение неэкситонной полосы фотолюминесценции также зависит от концентрации легирующей примеси. В работе [84] продемонстрированы спектры поглощения и фотолюминесценции квантовых точек CdS, легированных медью, одинакового размера, но разной с разной концентрацией введенной примеси (Рисунок 1.15а и Рисунок 1.15б, соответственно).

С увеличением количества введенных атомов меди максимум неэкситонной фотолюминесценции сдвигается в длинноволновую область, что является еще одним способом настройки полосы примесного излучения. Интенсивность длинноволнового края спектра поглощения увеличивается одновременно с увеличением концентрации атомов меди. Появление красного хвоста поглощения объясняется межзонным поглощением образовавшихся за счет введения большого количества меди частиц  $Cu_2S$  или твердого раствора  $CdS - Cu_{2-x}S$ , имею-

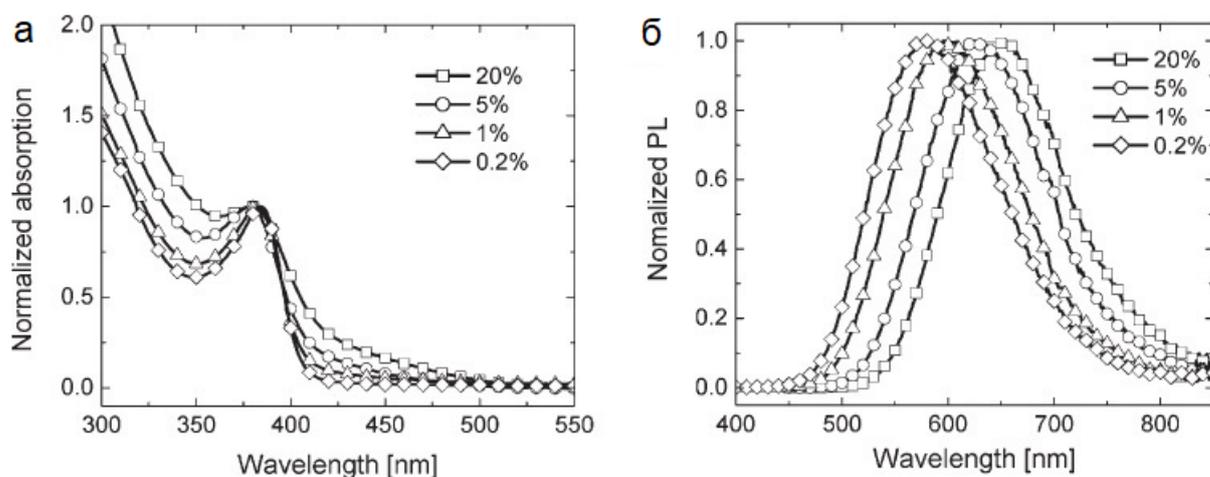


Рис. 1.15. а) Спектры поглощения и б) фотолюминесценции квантовых точек CdS, легированных медью, одинакового размера, но с разным количеством введенной примеси меди [84].

щих меньшую ширину запрещенной зоны, чем CdS [85].

Полуширина спектра фотолюминесценции полупроводниковых квантовых точек, легированных медью, на полувысоте составляет значение порядка трёх-стах миллиэлектронвольт при комнатной температуре. В работе [77] показано, что ширина спектра фотолюминесценции ансамбля квантовых точек CdSe, легированных медью, примерно такая же, как и ширина спектра излучения одиночной квантовой точки CdSe, легированной медью (Рисунок 1.16а и Рисунок 1.16б, соответственно). Широкая полоса примесного излучения для обоих случаев объясняется сильным электрон-фононным взаимодействием, которое приводит к образованию связанных колебаний примесных центров и ядер, так называемых вибронных колебаний [86]. Коррелированные движения электронов и колебаний ядер являются причиной искажения конфигурации и понижения симметрии кристалла, что приводит к сильному уширению спектра излучения. Помимо этого, спектр примесного излучения ансамбля легированных квантовых точек неоднородно уширен за счет дисперсии размеров квантовых точек.

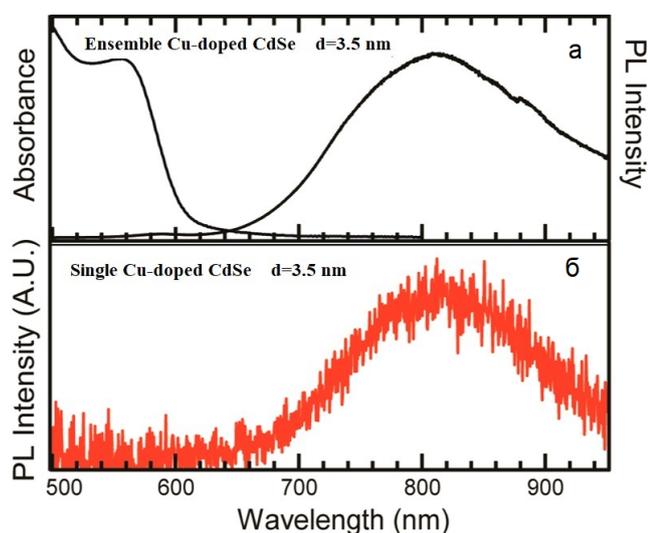


Рис. 1.16. а) Спектр поглощения и фотолюминесценции ансамбля квантовых точек CdSe, легированных медью, б) спектр фотолюминесценции одиночной квантовой точки CdSe, легированной медью [77].

## 1.6. Оптические свойства нанопластин, покрытых оболочкой

Наращивание оболочки на поверхность нанопластин, как и в случае квантовых точек, позволяет уменьшить вклад дефектных состояний в энергетическую структуру, увеличить фотостабильность и квантовый выход нанопластин (вплоть до 80 % [87]), а также варьировать оптические свойства синтезируемых нанопластин. Наиболее исследованными являются нанопластины CdSe/CdS [88]. Рост оболочки в плоскости нанопластин и в направлении, перпендикулярном плоскости нанопластин, приводит к образованию гетероструктурных нанопластин типа ядро-корона и ядро-оболочка, соответственно.

В нанопластинах типа ядро-оболочка с увеличением толщины оболочки наблюдается красный сдвиг экситонных переходов (Рисунок 1.17а) [87], который зависит от рассогласования зон оболочки и ядра, а также от толщины оболочки (при этом расстояние между подзонами легких и тяжелых дырок не зависит от толщины и наличия оболочки). Например, для нанопластин CdSe/1CdS и CdSe/3ZnS (цифрами обозначено количество слоев оболочки) величина крас-

ного сдвига экситонных переходов одинакова [89], поскольку глубина проникновения волновой функции электрона в оболочку в данных гетероструктурах оказывается эквивалентной. Смещение валентной зоны между CdS и CdSe составляет 0,7 мэВ [90], а для ZnS и CdSe [91] – 0,6 мэВ, в то время как смещение зон проводимости между CdS и CdSe – 0,02 мэВ, а для ZnS и CdSe – 1,27 мэВ, соответственно.

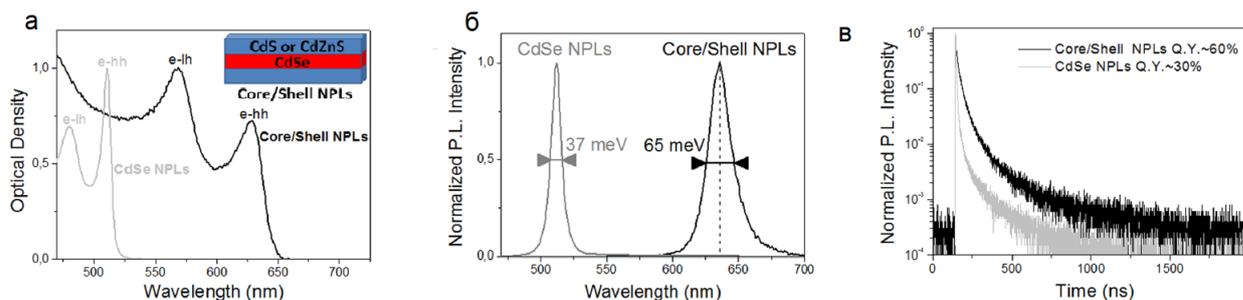


Рис. 1.17. а), б), в) - спектры поглощения, фотолюминесценции и динамика затухания фотолюминесценции нанопластинок CdSe и CdSe/CdZnS, соответственно [87].

В нанопластинах ядро-оболочка высокоэнергетический сдвиг экситонных переходов больше, чем сдвиг основного экситонного перехода в сферических квантовых точках, излучающих на той же длине волны, что и нанопластины (при условии наращивания оболочки одинаковой толщины). Это связано с тем, что энергия первого возбужденного состояния в квантовой яме с бесконечно высокими барьерами и шириной  $d$  соответствует энергии основного состояния в сферической квантовой точке с диаметром  $2d$ .

При наращивании оболочки спектр фотолюминесценции уширяется (Рисунок 1.17б), при этом увеличение дисперсии по размерам среди ансамбля нанопластинок ядро-оболочка не является основным механизмом уширения линии фотолюминесценции. В работе [87] показано, что ширина спектра фотолюминесценции (на полувисоте) ансамбля однофазных нанопластинок сопоставима с линией излучения одиночной нанопластины. Причиной уширения спектра фотолюминесценции нанопластинок типа ядро-оболочка является сильное электрон-фононное взаимодействие. Несимметричность спектра излучения свидетельству-

ет о том, что в нанопластинах ядро-оболочка присутствуют дополнительные уровни захвата для носителей заряда. Глубокие ловушки для носителей заряда могут возникать вследствие локальных структурных и морфологических флуктуаций, неизбежно возникающих при росте оболочки. Время затухания фотолюминесценции нанопластин ядро-оболочка значительно больше, чем у нанопластин без оболочки (Рисунок 1.17в), поскольку в гетроструктурных нанопластинах дырки в основном локализованы в ядре, а электроны делокализованы по всему объему структуры. Поэтому перекрытие волновых функций носителей заряда уменьшается и, как следствие, увеличивается их время жизни. При комнатной температуре времена затухания фотолюминесценции в нанопластинах типа ядро-оболочка составляют около единицы микросекунд, что значительно меньше, чем в квантовых точках, покрытой оболочкой той же толщины и излучающих на той же длине волны [87].

Нанопластины типа ядро-корона представляют собой атомарно тонкие нанокристаллы, окруженные в латеральном направлении оболочкой-коронай, при этом ядро и корона имеют одинаковую толщину. Наиболее изученным типом таких структур является нанопластины CdSe/CdS [92]. В нанопластинах CdSe/CdS типа ядро-корона при наращивании оболочки отсутствует сдвиг оптических экситонных переходов, в отличие от нанопластин CdSe/CdS типа ядро-оболочка. В этом случае при возбуждении фотонами, энергия которых больше, чем ширина запрещенной зоны CdS, поглощение определяется как ядром CdSe, так и короной CdS, при этом фотолюминесценция определяется только ядром CdSe (Рисунок 1.18а, 1.18б, 1.18в).

Как было сказано выше, в соединениях CdSe/CdS, относящихся к квазидвумерному типу гетроструктурных соединений, дырки локализованы в ядре CdSe. Таким образом, в нанопластинах CdSe/CdS ядро-корона сильно локализованная дырка за счет большой энергии связи притягивает к себе электрон, что приводит к рекомбинации экситонов в ядре. Именно поэтому нанопластины CdSe/CdS ядро-корона иногда называют экситонными концентраторами. С

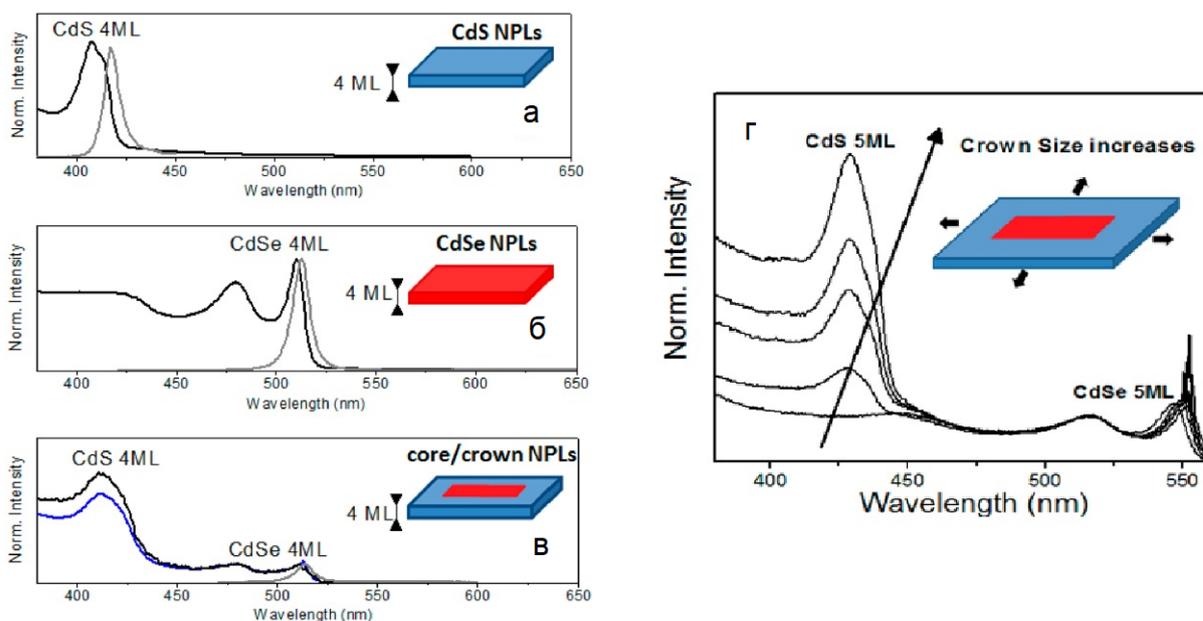


Рис. 1.18. Спектры поглощения («черный» цвет) и фотолюминесценции («серый» цвет) для а) нанопластин CdS, б) нанопластин CdSe без оболочки, в) нанопластин CdSe/CdS типа ядро-корона, г) нанопластин CdSe/CdS типа ядро-корона с различной толщиной оболочки [92].

увеличением толщины короны CdS поглощение, определяемое оболочкой, увеличивается (Рисунок 1.18г). Кинетика фотолюминесценции нанопластин типа ядро-корона существенно зависит от латерального размера ядра (Рисунок 1.19). Когда размер ядра сопоставим с размером короны, время затухания фотолюминесценции уменьшается с понижением температуры (Рисунок 1.19а), а интенсивность фотолюминесценции при этом возрастает, что характерно для динамики затухания нанопластин без оболочки (Рисунок 1.17в). Когда размер ядра существенно меньше размера короны, время жизни фотовозбужденных носителей заряда увеличивается с понижением температуры (Рисунок 1.19б), а интенсивность фотолюминесценции при этом уменьшается. В этом случае кинетика фотолюминесценции при низких температурах может быть аппроксимирована двумя экспонентами, что характерно для коллоидных квантовых точек [37]. Используя данные фотолюминесцентной спектроскопии с временным разрешением при различных температурах, в работе [92] показано, что для нанопластин с большим латеральным размером ядра энергетическое расщепление между светлым и темным экситоном составляет значение, меньше двух миллиэлектрон-

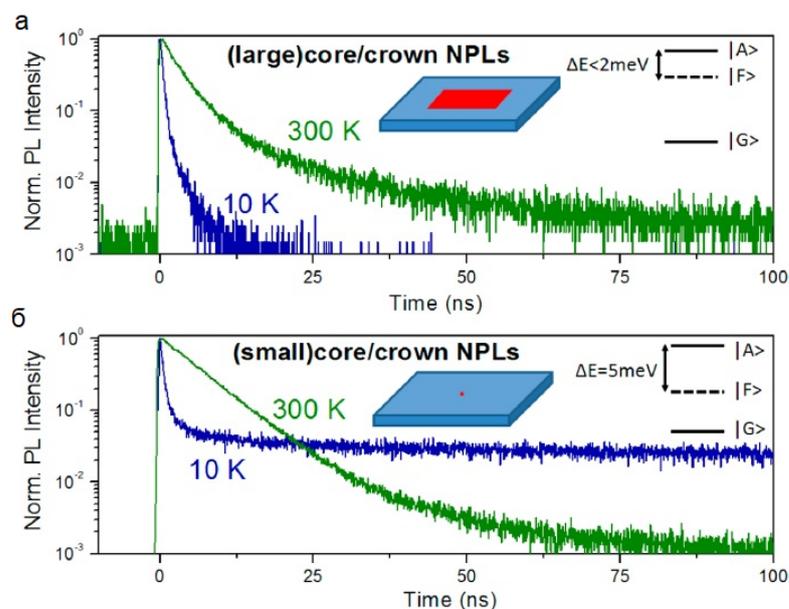


Рис. 1.19. Динамика затухания фотолюминесценции нанопластин типа ядро-корона с а) большим и б) малым латеральным размером ядра при различных температурах [92].

вольт, что подтверждается моно-экспоненциальным характером кинетики фотолюминесценции при низких температурах. Для нанопластин с малым ядром расщепление оказывается примерно равным пяти миллиэлектронвольтам, что также подтверждается наблюдаемой би-экспоненциальной зависимостью кинетики фотолюминесценции при низких температурах.

## 1.7. Нелинейно-оптические эффекты в квантовых точках и нанопластинах

Основным нелинейным эффектом в полупроводниковых квантовых точках при резонансном возбуждении  $1S_{h3/2} - 1Se$  экситонного перехода является эффект заполнения состояний, характеризующийся просветлением (насыщением) поглощения с увеличением интенсивности лазерной накачки (см. [93], с.7). Эффект заполнения состояний является доминирующим эффектом, ответственным за возникновение динамических резонансных нелинейностей, которые существенно изменяют величину поглощения и преломления среды, что может быть использовано для создания оптических бистабильных систем и переключо-

чателей. В случае резонансного однофотонного возбуждения нелинейное поглощение системы может быть рассмотрено в рамках модели поглощения двухуровневой системы с определенным временем жизни носителей заряда на низшем электронном уровне  $1S_e$  и верхнем дырочном уровне  $1S_{h3/2}$ . С помощью данной модели можно определить динамику изменения населенности уровней за счет вынужденных и спонтанных переходов. Благодаря принципу Паули заполнение электронных и дырочных состояний приводит к просветлению соответствующих оптических переходов в ансамбле квантовых точек. С ростом интенсивности накачки коэффициент поглощения среды уменьшается, а спектр поглощения уширяется, при этом форма спектральной линии остается симметричной относительно положения максимума, который совпадает с длиной волны возбуждения. Когда дисперсия квантовых точек достаточно большая, спектр поглощения квантовых точек неоднородно уширен. Тогда эффект заполнения состояния приводит к образованию PSH-провала [94] («persistence spectral hole-burning» - выжигание провала в спектре поглощения) на длине волны возбуждения. PSH-провал соответствует селективному возбуждению квантовых точек определенного размера. Ширину PSH-провала на полувысоте используют для определения однородного уширения подансамбля квантовых точек, энергия электрон-дырочного перехода которых совпадает с энергией падающих фотонов. Важно отметить, что теоретическое описание нелинейного поглощения системы при помощи модели двухуровневой системы применимо только при умеренных значениях интенсивности возбуждения. При интенсивностях накачки, соответствующей возбуждению более одной электрон-дырочной пары в квантовой точке, время жизни фотовозбужденных носителей заряда уменьшается из-за преобладания процессов Оже-рекомбинации. Поэтому в области больших интенсивностей возбуждения экспериментально наблюдается увеличение поглощения ансамбля квантовых точек [95].

Динамические нелинейности в квантовых точках возникают под воздействием электрического поля за счет квантово-размерного эффекта Штарка [96],

приводящего к изменению правил отбора оптических переходов, их энергии и осцилляторной силы. В работах [97, 98] показано, что под воздействием внешнего постоянного электрического поля увеличивается поглощение на длине волны, соответствующей основному экситонному переходу. Изменение поглощения пропорционально величине приложенного поля. Однако, даже при отсутствии внешнего электрического воздействия в наноструктурах могут существовать собственные электромагнитные поля, возникающие за счет пространственного ограничения движения носителей заряда. В квантовых точках сильное кулоновское взаимодействие между электроном и дыркой увеличивает вероятность захвата одного из носителей заряда (обычно дырки) на поверхность наночастицы, что приводит к пространственному разделению электронно-дырочной пары и, как следствие, возникновению локального (внутреннего) электрического поля, изменяющего симметрию нанокристалла. Под воздействием внутреннего электрического поля происходит уменьшение эффективной ширины запрещенной зоны квантовых точек и, соответственно, красный сдвиг спектра поглощения [99, 100]. Внутреннее поле может влиять на просветление основного экситонного перехода, которое в общем случае происходит за счет эффекта заполнения состояний [101]. Сосуществование и конкуренция эффекта Штарка и эффекта заполнения состояний, а также их совместное влияние на нелинейно-оптические свойства квантовых точек разных размеров приведено в работе [102], где показано, что штарковский сдвиг экситонного спектра не приводит к существенному изменению поглощения в квантовых точках, возбуждаемых в резонансном режиме, в то время как в квантовых точках, возбуждаемых нерезонансным образом, может приводить к росту поглощения.

Помимо динамических нелинейностей в квантовых точках существуют безынерционные (классические) нелинейности (квадратичные, кубические и так далее), определяющие зависимость поляризации среды от амплитуды светового поля. Данный тип нелинейностей ответственен за такие процессы, как нелинейное изменение показателя преломления, двухфотонное поглощение [103? ? ],

фокусировку и дефокусировку лазерного луча [104]. При резонансном режиме возбуждения показатель преломления среды, в отличие от показателя поглощения, имеет антисимметричный спектр относительно длины волны возбуждения. С ростом интенсивности накачки показатель преломления в длинноволновой области (относительно длины волны возбуждения) уменьшается, а в коротковолновой области – увеличивается. На длине волны резонанса показатель преломления среды остается постоянным и не зависит от интенсивности накачки. В случае двухфотонного возбуждения нелинейное поглощение системы может быть рассмотрено в рамках модели поглощения трехуровневой системы. Считается, что за счет участия двух фотонов возможно осуществить переход с низшего электронного уровня  $1S_e$  на верхний дырочный уровень  $1S_{h3/2}$  через промежуточный виртуальный уровень, время жизни носителей заряда на котором на много меньше, чем на уровнях  $1S_e$  и  $1S_{h3/2}$ . За счет поглощения первого фотона происходит переход электрона с уровня  $1S_e$  на промежуточный уровень, а затем за счет поглощения второго фотона - переход электрона на уровень  $1S_{h3/2}$  (предполагается, что энергии фотонов равны, а сумма энергий равна энергии перехода  $1S_{h3/2} - 1S_e$ ). Используя данную теоретическую модель, поглощение квантовых точек может быть точно рассчитано во втором порядке теории возмущений. Для двухфотонных переходов, дополнительно к имеющимся правилам отбора для однофотонных переходов, разрешены переходы с  $\Delta l = 1$ , например переход  $1P_{h3/2} - 1S_e$ . Эффекты самовоздействия необходимо учитывать при прохождении лазерного излучения через квантовые точки. Как было сказано выше, под воздействием мощного лазерного излучения уменьшается поглощение, то есть, другими словами, формируется канал прозрачности. Локальные параметры нелинейной среды зависят от интенсивности света, и поэтому при прохождении неоднородного по интенсивности лазерного пучка, который обычно имеет гауссову форму, будет наблюдаться образование резких границ: центральная часть луча проходит через канал прозрачности, а периферийная часть практически полностью поглощается (эффект «обдирания луча» [105]).

‘7890=-9p=-0987654e3w4q2 В нанопластинах, как и в квантовых точках, доминирующим динамическим нелинейным эффектом, ответственным за уменьшение поглощения при резонансном возбуждении экситонных переходов, является эффект заполнения состояний, который в данном случае называют эффектом заполнения фазового пространства экситонов [106]. Как известно, для частиц с полуцелым спином (фермионов) действует принцип Паули, а квантовое состояние частицы в фазовом пространстве задается координатами  $x, y, z, p_x, p_y, p_z$ . В этом случае заполнение фазового пространства экситонов означает, что связанное состояние электрона и дырки (экситон) образуется только с участием тех носителей заряда, квантовое состояние которых не заняты. Аналогично эффекту заполнения состояний, с увеличением интенсивности возбуждения количество экситонов в нанопластинах растет, что приводит к увеличению пропускания на длине волны возбуждения. Важно отметить, что поглощение насыщается при определенной интенсивности возбуждения, поскольку количество возбужденных экситонов с определенным боровским радиусом в нанопластинах имеет конечную величину (см. [93] с.7). Дальнейшее возбуждение экситонов в системе с ограниченными латеральными размерами затруднено ввиду отсутствия свободных состояний. Интенсивность насыщения поглощения определяется конкуренцией процессов возбуждения и релаксации экситонов, а также зависит от режима возбуждения. В ряде экспериментальных и теоретических работ по стационарному резонансному возбуждению экситонов в квазидвумерных структурах продемонстрировано одновременное нелинейное изменение поглощения как легких, так и тяжелых экситонов за счет процессов обмена энергией между экситонными состояниями [107–109], которые начинают происходить только при достижении определенной концентрации тяжелых экситонов в системе [110]. Таким образом, в системе наблюдается перекачка энергии между состояниями с разными энергиями, обусловленная экситон-экситонным взаимодействием.

Классические нелинейно-оптические эффекты в нанопластинах, в частности двухфотонное поглощение, достаточно широко изучены в работах [111, 112].

Большое сечение двухфотонного поглощения нанопластин обусловлено сильным ограничением движения носителей заряда вдоль одного из направлений и достигает значения порядка  $10^7$  ГМ ( $1 \text{ ГМ} = 10^{-50} \cdot \text{см}^4 \cdot \text{сек} \cdot \text{фотон}^{-1}$ ). В работе [113] рассмотрено изменение нелинейного показателя преломления нанопластин при относительно малых интенсивностях возбуждения (около  $250 \text{ МВт} \cdot \text{см}^{-2}$ ). Показано, что фотоиндуцированная нелинейность обусловлена оптической генерацией носителей заряда с временем жизни около нескольких сот миллисекунд, а величина добавки к показателю преломления при установлении стационарного состояния системы составляет сотые доли от значения показателя преломления при отсутствии возбуждения.

## 1.8. Практическое применение квантовых точек и нанопластин

Полупроводниковые наноструктуры с заданным составом, размером и морфологией обладают большими перспективами применения почти во всех областях высоких технологий, таких как лазерная техника, оптоэлектроника, фотовольтаика, биология и медицина. В настоящее время полупроводниковые квантовые точки, впервые обнаруженные в начале 1980-х годов, получили широкое распространение в конструкции многих современных приборов таких как лазеры, светодиоды, различные источники света и биосенсоры. Практический интерес к данным структурам обусловлен прежде всего возможностью управления полосой поглощения и фотолюминесценции в широком спектральном диапазоне за счет квантово-размерного эффекта. Ниже представлены оптоэлектронные устройства на основе квантовых точек.

Полупроводниковые лазеры на основе квантовых точек уже на протяжении многих лет являются динамично развивающимся классом оптических квантовых генераторов [114–122]. Путем варьирования размера нульмерных структур можно легко изменять частоту генерации лазера, сдвигая ее в коротко-

волновую область относительно края поглощения трехмерных структур того же состава. В сравнении другими системами пониженной размерности, плотность состояний в квантовых точках практически не зависит от температуры, что позволяет создавать на их основе приборы с повышенной температурной стабильностью. Хорошая сопряженность квантовых точек с полимерными материалами открывают большие возможности для их применения в конструкции светодиодов [123–133]. Нульмерные структуры широко используются в качестве эмиссионных слоев светоизлучательных диодов, полноцветных дисплеев и источников белого света. Полупроводниковые квантовые точки также являются одним из наиболее перспективных материалов для создания нового поколения фотовольтаических систем [134–138]. По сравнению с органическими хромофорами, полупроводниковые нульмерные нанокристаллы обладают высоким коэффициентом поглощения в спектральном диапазоне излучения солнца [139, 140] и высокой фотостабильностью [141], что дает возможность использовать их при изготовлении различных солнечных элементов. Одной из интенсивно развивающихся областей применения полупроводниковых коллоидных квантовых точек является использование нанокристаллов в качестве флуоресцентных меток [142, 143] и биосенсорных систем [144, 145]. Широкая полоса возбуждения в сочетании с яркой линией фотолюминесценции, а также устойчивость к фототушению выгодно отличают квантовые точки от органических красителей и дают возможность использовать их для многоцветной визуализации биологических объектов *in vitro* и *in vivo* [146–148]. При использовании квантовых точек в качестве биометок контрастность изображений значительно улучшается за счет того, что излучение квантовых точек находится в диапазоне наибольшей прозрачности тканей (в ближней инфракрасной области) и разделена по времени с рассеянным излучением.

Двухмерные атомарно тонкие нанопластины впервые синтезированы около десяти лет назад и поэтому их свойства менее изучены, по сравнению с характеристиками квантовых точек. Коллоидный синтез нанокристаллов пла-

нарной геометрии существенно проще, по сравнению с другими методами роста двумерных структур, а также не требует контроля роста по трем направлениям, как в случае квантовых точек. С практической точки зрения, коллоидные нанокристаллы планарной геометрии обладают такими привлекательными электрооптическими характеристиками, как узкая и интенсивная полоса фотолюминесценции, а также короткие времена излучательной рекомбинации носителей заряда. Несмотря на то, что нанопластины являются относительно новым и малоизученным типом наноструктур, уже сейчас имеется ряд практических применений данных систем. Примеры практического применения коллоидных наноструктур планарной геометрии приведены ниже.

К сегодняшнему моменту нанопластины успешно применяются при создании источников света [149, 150]. В работах [151, 152] экспериментально показано, что в коллоидных полупроводниковых двумерных структурах значение пороговой мощности накачки может быть снижено вплоть до  $6 \text{ мкДж} \cdot \text{см}^{-2}$ , что открывает большие перспективы для промышленного использования нанопластин в конструкции оптических лазерных резонаторов. Нанокристаллы планарной геометрии также могут быть применены в солнечной энергетике. В настоящее время имеются работы по успешному применению нанопластин в конструкции фотоэлектрических преобразователей [149, 150]. Нанопластины, обладая узкими линиями излучения и высоким квантовым выходом, применяются в качестве эмиттеров в составе активного излучающего слоя в гибридных органических светоизлучающих диодах [153, 154]. Особый интерес представляют нанопластины, легированные медью, которые могут выступать в качестве эффективных концентраторов энергии [155].

## 1.9. Выводы к первой главе

Проведен обзор имеющихся к настоящему моменту научных работ, посвященных исследованию оптоэлектронных свойств нульмерных и двумерных по-

лупроводниковых систем. На основе имеющихся данных можно сделать вывод о том, что оптоэлектронные свойства полупроводниковых квантовых точек различного состава и размера более изучены, по сравнению с нанопластинами. Однако, структурные, оптические и электронные свойства несферических легированных нанокристаллов исследованы мало. Основная часть работ, посвященных изучению нанопластин, сосредоточена на исследовании динамических, рекомбинационных и электрооптических процессов, происходящих в данных наносистемах, однако нелинейно-оптические характеристики нанопластин при различном режиме возбуждения экситонных переходов, процессы самовоздействия, величины оптических резонансных и классических нелинейностей еще недостаточно изучены.

Дальнейшее изучение легированных коллоидных полупроводниковых квантовых точек, нанокристаллов несферической формы и нанопластин необходимо для фундаментального понимания оптических, нелинейно-оптических, электронных и фотолюминесцентных свойств полупроводниковых систем пониженной размерности для их возможного практического применения в современных приборах оптоэлектроники и нанофотоники.

# Нелинейное поглощение коллоидных растворов квантовых точек CdSe и CdSe/ZnS при стационарном резонансном и нерезонансном возбуждении основного электрон-дырочного перехода

### 2.1. Квантовые точки CdSe и CdSe/ZnS

Объектами исследования в данной главе являются коллоидные растворы квантовых точек CdSe, синтезированные с помощью методики, описанной в [156], и квантовых точек CdSe/ZnS. В квантовых точках CdSe с оболочкой ZnS реализуется гетеропереход первого типа [56]. Квантовые точки CdSe стабилизированы олеиновой кислотой, а CdSe/ZnS – ТОРО. В качестве растворителя для квантовых точек был использован гексан. Концентрация квантовых точек в растворе варьировалась от  $10^{17}$  см<sup>-3</sup> до  $10^{18}$  см<sup>-3</sup>. Отстройка частоты возбуждающего излучения от частоты основного экситонного перехода была обеспечена использованием образцов квантовых точек CdSe/ZnS трех различных размеров (CdSe/ZnS539, CdSe/ZnS515 и CdSe/ZnS509) и CdSe двух различных размеров (CdSe540 и CdSe526). Числа, присвоенные каждому образцу квантовых точек, указывают на длину волны, соответствующей основному экситонному переходу. Для образцов CdSe/ZnS539 и CdSe540 осуществлялся резонансный режим возбуждения, для квантовых точек CdSe/ZnS515, CdSe526 и CdSe/ZnS509 осуществлялось нерезонансное возбуждение в область, ниже края экситонного поглощения.

## 2.2. Экспериментальная установка для изучения нелинейно-оптических свойств коллоидных растворов квантовых точек CdSe и CdSe/ZnS при стационарном однофотонном возбуждении основного электрон-дырочного перехода

Для экспериментального определения линейного и нелинейного поглощения коллоидных растворов нанокристаллов был применен метод накачки и зондирования [102]. Схема экспериментальной установки приведена на Рисунке 2.1.

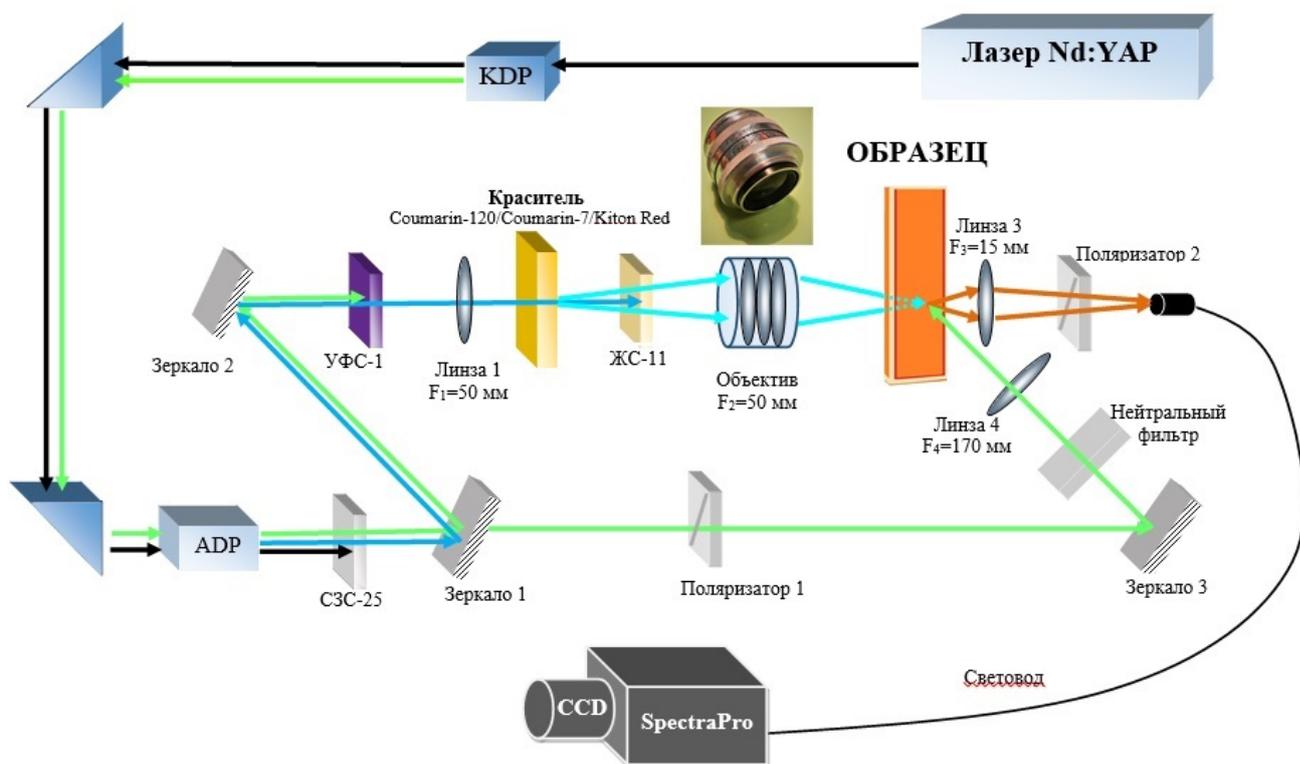


Рис. 2.1. Схема экспериментальной установки для исследования нелинейного поглощения коллоидных растворов нанокристаллов при стационарном возбуждении экситонных переходов.

В качестве источника основного излучения используется лазер (Nd:YAP) с частой генерации импульсов 3 Гц. Длина волны излучения основной гармоники составляет 1080 нм, а длительность импульса 19 нс; первая гармоника обозна-

чена черным цветом на Рисунке 2.1. После выхода из лазера первая гармоника проходит через кристалл дигидрофосфата калия ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , KDP), осуществляющего параметрическое преобразование частоты. На выходе из кристалла KDP помимо первой гармоники генерируется суммарная частота, то есть вторая гармоника лазерного излучения. Длина волны излучения второй гармоники составляет 540 нм, а длительность импульса 11 нс; вторая гармоника обозначена зеленым цветом на Рисунке 2.1. Далее на пути следования луча находятся две треугольные призмы, которые направляют первую и вторую гармоники на кристалл дигидрофосфата аммония ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , ADP), который осуществляет их параметрическое сложение. На выходе из кристалла ADP помимо первой и второй гармоники генерируется третья гармоника, которая соответствует длине волны 360 нм и длительности импульса 9 нс; третья гармоника обозначена синим цветом на Рисунке 2.1. Излучение первой, второй и третьей гармоники проходит через цветной фильтр СЗС-25, начальное пропускание которого мало на длине волны 1080 нм. После фильтра излучение второй и третьей гармоники попадает на интерференционное зеркало 1, которое полностью и частично отражает свет на длине волны 360 нм и 540 нм, соответственно.

Прошедшее за зеркало 1 излучение второй гармоники попадает на плоское зеркало 3, которое практически полностью отражает свет на длине волны 540 нм и направляет его на кювету с исследуемым образцом. При помощи собирающей линзы 4 излучение второй гармоники фокусируется на образце в пятно с диаметром от 0,4 мм до 1 мм в зависимости от расстояния между линзой 4 и кюветой. Таким образом осуществляется квази-стационарное возбуждение носителей заряда в исследуемых квантовых точках (как было сказано выше, длительность импульсов второй гармоники лазера составляет 11 нс, а характерное время излучательной рекомбинации носителей заряда в квантовых точках составляет около 10-20 нс). Очевидно, что минимальный диаметр пятна накачки и, соответственно, максимальная интенсивность возбуждающего излучения, достигается тогда, когда кювета расположена в фокусе линзы 4. Однако, в таком

случае возникает сложность зондирования возбужденной области в образце, а также возрастает риск оптического пробоя кюветы, изготовленной из кварцевого стекла. Предельное расстояние между линзой 4 и кюветой составляет 135 мм, что приводит к фокусировке лазерного луча в пятно с диаметром около 0,4 мм и, соответственно, максимально допустимой в данном эксперименте интенсивности накачки около  $150 \text{ МВт} \cdot \text{см}^{-2}$ ; если расстояние между линзой 4 и кюветой 115 мм, то диаметр пятна накачки составляет около 1 мм, а максимальная интенсивность накачки примерно  $8 \text{ МВт} \cdot \text{см}^{-2}$ . Уменьшение интенсивности накачки осуществлялось при помощи нейтральных оптических фильтров, расположенных между линзой 4 и зеркалом 3.

Полностью и частично отраженная третья и вторая гармоники попадают на плоское зеркало 2, которое направляет излучение обеих частот на цветной фильтр УФС-1 с малым начальным пропусканием на длине волны 540 нм. После фильтра излучение третьей гармоники при помощи линзы 3 фокусируется на кювете с органическим красителем для того, чтобы возбудить его фотолюминесценцию, обозначенную бирюзовым цветом на Рисунке 2.1. Широкополосная фотолюминесценция красителя используется для зондирования изменений в образце, индуцированных лучом накачки. В качестве красителя использовались Coumarin 120, Coumarin 7 и Kiton Red. Спектры фотолюминесценции красителей представлены на Рисунке 2.2.

Использование трех различных красителей обусловлено возможностью проведения измерений в большом спектральном диапазоне. Каждый краситель подбирался таким образом, что время его релаксации оказалось на порядок меньше длительности импульса второй гармоники лазера, а спектр его фотолюминесценции совпадал с полосой поглощения экситонных переходов каждого исследуемого образца. Фотолюминесценция красителя и излучение третьей гармоники проходят через цветной фильтр ЖС-11 с малым начальным пропусканием на длине волны 360 нм. После фильтра ЖС-11 излучение красителя фокусируется на исследуемом образце при помощи объектива Юпитер-3, состоящего из

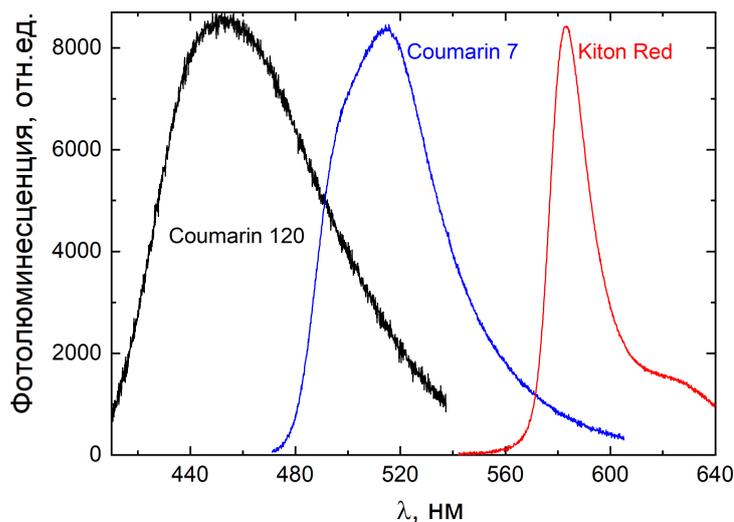


Рис. 2.2. Спектры фотолюминесценции органических красителей.

системы линз и расположенного на расстоянии 100 мм от образца, в пятно с диаметром около 0,2 мм. Лучи накачки и зондирования совмещены в пространстве и синхронизированы по времени.

При помощи линзы 3 сигнал фокусируется на световод, который передает его на полихроматор SpectraPro, совмещенный с CCD-камерой. Для того чтобы уменьшить попадание лазерного излучения на длине волны 540 нм в приемник используются скрещенные между собой поляризаторы 1 и 2, которые установлены на пути следования луча накачки после зеркала 1 и перед световодом. При некоторых измерениях для снижения шума и улучшения качества сигнала использовался режим накопления (суммирования) спектров или же увеличивалось время экспозиции с 0,3 с до 5 с. Полагалось, что при времени экспозиции 0,3 с и 5 с на образец попадает 1 и 15 импульсов второй гармоники лазера, соответственно.

Спектры фотолюминесценции красителей, прошедших через невозбужденный и возбужденный лазерными импульсами образец, измерялись в геометрии «на пропускание»; спектры собственной фотолюминесценции образца измерялись в геометрии «на отражение» для исключения влияния процессов перепоглощения. Все измерения проводились при комнатной температуре.

## 2.3. Спектры пропускания и дифференциального пропускания коллоидных растворов квантовых точек CdSe/ZnS при стационарном однофотонном возбуждении основного электрон-дырочного перехода

<sup>1</sup> Для измерения линейных и нелинейных спектров пропускания коллоидных растворов квантовых точек CdSe/ZnS использовался краситель Coumarin 7, поскольку спектр его фотолуминесценции совпадает с полосой поглощения основного экситонного перехода в исследуемых квантовых точках. Интенсивность накачки составляла около  $50 \text{ МВт} \cdot \text{см}^{-2}$ . По измеренным спектрам пропускания были построены спектры дифференциального пропускания

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

где  $T_0(\lambda)$  и  $T(\lambda, I)$  – спектр пропускания невозбужденного и возбужденного лазерными импульсами образца, соответственно.

Спектры линейного и нелинейного пропускания квантовых точек CdSe/ZnS, а также спектры их дифференциального пропускания представлены на Рисунке 2.3. Обнаружено увеличение пропускания (уменьшение поглощения) для всех трех коллоидных растворов, которое объяснено эффектом заполнения состояний. При стационарном однофотонном возбуждении основного экситонного перехода в коллоидных растворах квантовых точек энергия возбуждающих импульсов второй гармоники лазера поглощается не полностью. Увеличение пропускания на длине волны возбуждения при резонансном возбуждении образца CdSe/ZnS539 (Рисунок 2.3а) и при нерезонансном возбуждении образцов CdSe/ZnS515 и CdSe/ZnS509 (Рисунок 2.3в и Рисунок 2.3д, соответственно) объяснено эффектом заполнения состояний [157]. При нерезонансном возбуждении квантовых точек CdSe/ZnS515 и CdSe/ZnS509 обнаружено увеличение пропускания в коротковолновой области спектра пропускания, по сравнению

---

<sup>1</sup> по результатам статьи [102]

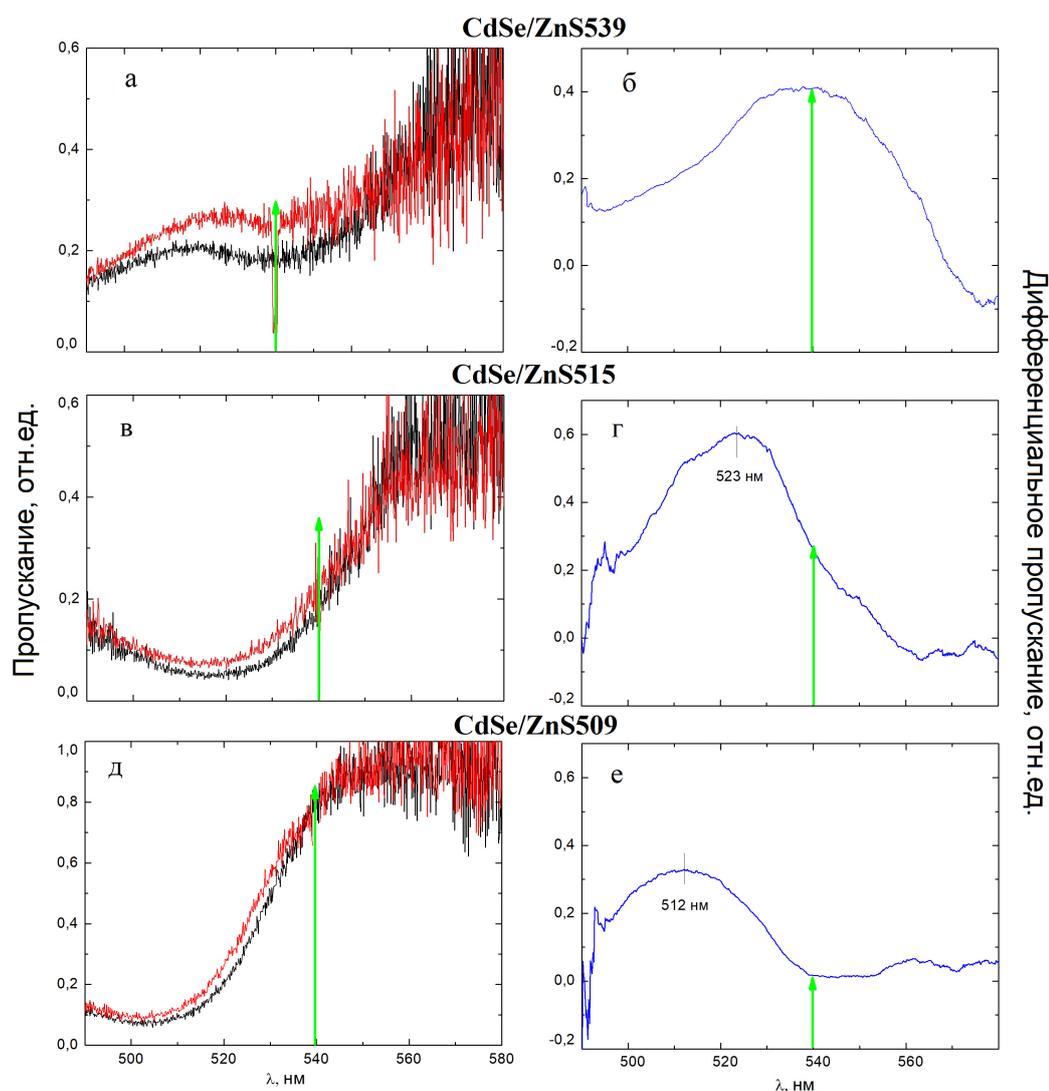


Рис. 2.3. Линейные (черный цвет) и нелинейные (красный цвет) спектры пропускания коллоидных растворов квантовых точек CdSe/ZnS, а также спектры их дифференциального пропускания (синий цвет).

с длиной волны возбуждения. Данное явление может быть объяснено существенным однородным уширением спектральных линий квантовых точек, которое сравнимо с неоднородным. В работе [102] показано, что однородное уширение спектральных линий исследуемых квантовых точек составляет примерно 24 нм, а неоднородное – 52 нм. Поэтому несмотря на отстройку частоты возбуждающего излучения от частоты основного экситонного перехода в квантовых точках CdSe/ZnS515 и CdSe/ZnS539 наибольшее изменение пропускания наблюдается на длине волны, соответствующей резонансному возбуждению носителей заряда в подансамбле квантовых точек наибольшей концентрации. Важ-

но отметить, что наибольшее изменение пропускания на длине волны основного экситонного перехода обнаружено при нерезонансном возбуждении квантовых точек CdSe/ZnS515, а не при резонансном возбуждении квантовых точек CdSe/ZnS539. Данное явление объяснено меньшим начальным пропусканием и, как следствие, большим количеством нанокристаллов в коллоидном растворе CdSe/ZnS515, по сравнению с раствором CdSe/ZnS539. Наименьшее изменение пропускания обнаружено в коллоидном растворе CdSe/ZnS509, возбуждаемого в длинноволновый край однородно уширенной линии пропускания (поглощения).

На Рисунках 2.3б, 2.3г, 2.3е представлены спектры дифференциального пропускания исследуемых коллоидных растворов квантовых точек. При нерезонансном возбуждении квантовых точек CdSe/ZnS515 и квантовых точек CdSe/ZnS509 обнаружен красный сдвиг спектров пропускания. Причиной длинноволнового сдвига может быть зарядо-индуцированный эффект Штарка, который совместно с эффектом заполнения состояний может приводить к увеличению экситонного поглощения. Для объяснения экспериментальных данных проведено численное моделирование пропускания коллоидного раствора квантовых точек с учетом обоих эффектов [102]. Тогда пропускание раствора  $T(\lambda, I)$  можно записать в виде:

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

где

$$\delta = \frac{w - w_{21} + \Delta\epsilon/\hbar}{\gamma_{21}}, \quad (2.3)$$

где  $\alpha_0$  [см<sup>-1</sup>] – коэффициент линейного поглощения,  $z$  – толщина кюветы с исследуемым образцом квантовых точек ( $z = 0, 1$  см),  $I_s$  и  $I$  – интенсивности насыщения поглощения и возбуждающего излучения ( $I_s \approx 30$  МВт · см<sup>-2</sup>,  $I \approx 50$  МВт · см<sup>-2</sup>),  $\delta$  – расстройка частоты возбуждающего излучения  $w$  от частоты основного экситонного перехода квантовых точек  $w_{21}$ ,  $\gamma_{21}$  – спектральная ширина линии поглощения,  $\Delta\epsilon$  – зарядо-индуцированный штарковский сдвиг

экситонных уровней в квантовых точках. В случае высоких потенциальных барьеров без учета эффекта туннелирования носителей заряда штарковский сдвиг можно записать в виде [158]:

$$\Delta\epsilon = -\frac{1}{3} \left( \frac{4}{3\pi} \right)^4 \frac{(eFa)^2}{E_1}, \quad (2.4)$$

где  $a$  – радиус квантовой точки,  $E_1$  – энергия основного состояния в квантовой точке  $\left( E_1 = \frac{\hbar^2}{2m^*} \left( \frac{\pi}{a} \right)^2 \right)$ ,  $F$  – амплитуда электрического поля. Результаты вычислений показывают, что значение штарковского сдвига спектра пропускания для квантовых точек CdSe/ZnS539 составило 10 мэВ, а для квантовых точек CdSe/ZnS515 и CdSe/ZnS509 около 7 мэВ. Сравнение теоретических расчетов и экспериментальных результатов позволило сделать вывод о том, что штарковский сдвиг экситонных уровней не приводит к существенному изменению поглощения при резонансном возбуждении квантовых точек, в то время как при нерезонансном возбуждении может приводить к увеличению поглощения.

Причиной длинноволнового сдвига также может быть нагрев нанокристаллов интенсивным лазерным излучением. Нагрев квантовых точек может происходить за счет увеличения температуры окружающей среды, в которую они помещены. Исследуемые квантовые точки находились в неполярном растворителе гексане, температура кипения которого составляет около 68 °С, согласно литературным данным [159]. Во время облучения образца мощными лазерными импульсами температура гексана, вероятно, превышала значение комнатной температуры (около 23 °С), однако не достигала значения 68 °С, поскольку вскипания гексана в ходе проведения эксперимента не обнаружено. Для оценки теплового сдвига спектров поглощения коллоидных квантовых точек в работе [102] была измерена температурная зависимость смещения спектров, по которой видно, что длинноволновый сдвиг максимума поглощения составляет значение около 0,05 нм при расчете на 1 °С. Если предположить, что вся энергия возбуждения переходит в нагрев коллоидного раствора, то экситонный сдвиг спектра поглощения не превышает десятых долей нанометра. Таким об-

разом, при данных условиях возбуждения можно пренебречь влиянием нагрева квантовых точек на сдвиг спектров пропускания.

## 2.4. Спектры поглощения и дифференциального поглощения коллоидных растворов квантовых точек CdSe при стационарном однофотонном возбуждении основного электрон-дырочного перехода

<sup>2</sup> Для измерения линейных и нелинейных спектров поглощения коллоидных растворов квантовых точек CdSe использовались красители Coumarin 7 и Coumarin 120. Интенсивность накачки изменялась от 0, 2 МВт·см<sup>-2</sup> до 8, 7 МВт·см<sup>-2</sup>. По измеренным спектрам поглощения были построены спектры дифференциального поглощения:

$$DA = \frac{A(\lambda, I) - A_0(\lambda)}{A_0(\lambda)}, \quad (2.5)$$

где  $A_0(\lambda)$  и  $A(\lambda, I)$  – спектр поглощения невозбужденного и возбужденного лазерными импульсами образца, соответственно. При построении  $A(\lambda, I)$  учитывались спектры собственной фотолюминесценции квантовых точек, представленные на Рисунке 2.4а и Рисунке 2.4б красным цветом. Спектры линейного поглощения и фотолюминесценции квантовых точек CdSe, а также спектры их дифференциального поглощения при различных интенсивностях накачки приведены на Рисунке 2.4.

В спектре линейного поглощения коллоидных растворов квантовых точек CdSe540 и CdSe526 присутствует интенсивная полоса поглощения, которая соответствует основному экситонному переходу  $1S_{h3/2} - 1S_e$  (Рисунок 2.4а, 2.4б). При резонансном возбуждении квантовых точек CdSe540 (Рисунок 2.4а, 2.4в) обнаружено существенное просветление на длине волны основного экситонного

---

<sup>2</sup> по результатам статьи [160]

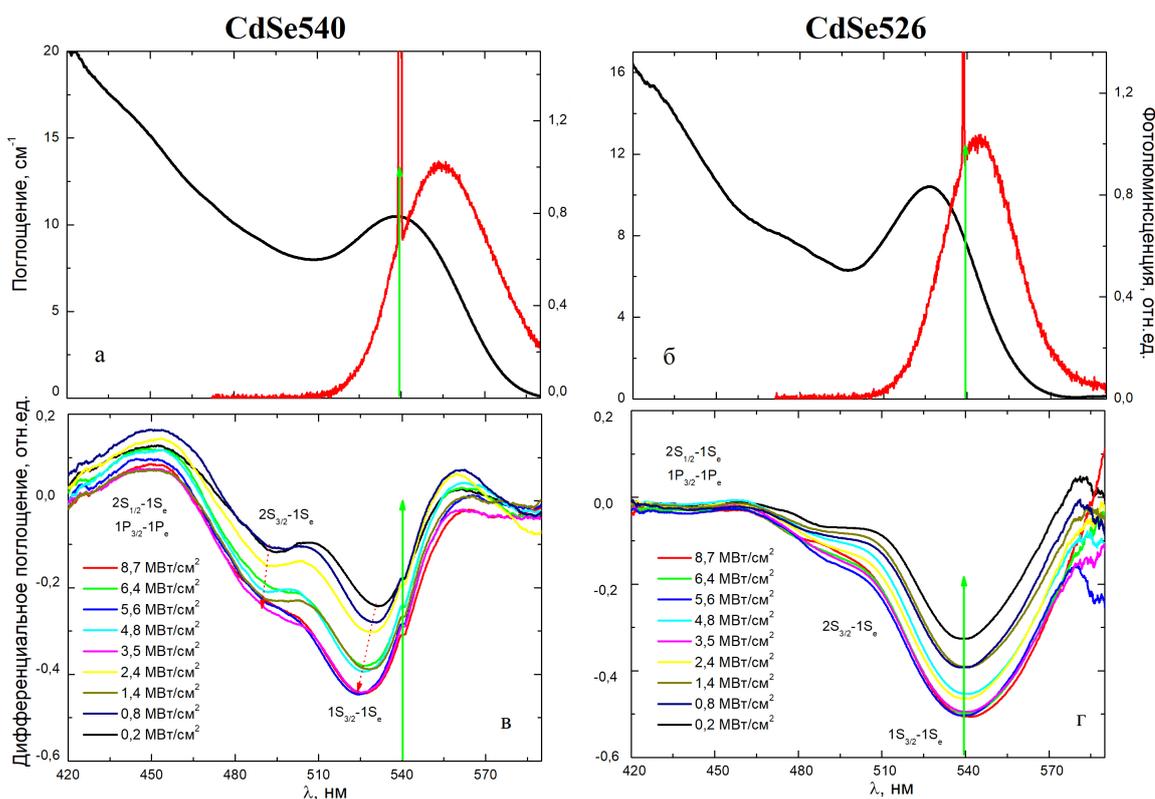


Рис. 2.4. Измеренные линейные спектры (черный цвет) и фотолюминесценция (красный цвет) коллоидных растворов квантовых точек а) CdSe540 и б) CdSe526, а также спектры дифференциального поглощения квантовых точек в) CdSe540 и г) CdSe526 при различных интенсивностях накачки.

перехода  $1S_{h3/2} - 1S_e$ , которое объяснено эффектом заполнения состояний. При нерезонансном возбуждении образца CdSe526 (Рисунок 2.4б, 2.4г) наибольшее просветление обнаружено на длине волны основного экситонного перехода, а не на длине волны возбуждения. Данное явление объяснено тем, что при возбуждении коллоидного раствора квантовых точек в пределах линии однородного уширения основной вклад в изменение поглощения вносит подансамбль нанокристаллов наибольшей концентрации [102, 160]. При увеличении интенсивности накачки для квантовых точек CdSe526 обнаружен синий сдвиг минимумов дифференциального поглощения (Рисунок 2.4г), который указывает на наличие сильного экситон-фононного взаимодействия в системе. Коротковолновый сдвиг спектров поглощения при увеличении интенсивности накачки от минимального до максимального значения составляет около 27 нм, что примерно

равно значению энергии продольного оптического фонона в нанокристаллах CdSe (25 мэВ) при нерезонансных условиях возбуждения [157].

Обнаружено уменьшение поглощения в коротковолновой области, по сравнению с длиной волны возбуждения, как при резонансном возбуждении, так и при нерезонансном возбуждении квантовых точек. В работе [8] показано, что полоса поглощения от 430 нм до 460 нм соответствует смешанному состоянию экситонных переходов  $1P_{h3/2} - 1P_e$  и  $2S_{h1/2} - 1S_e$ , а поглощение на длине волны 490 нм обусловлено экситонным переходом  $2S_{h3/2} - 1S_e$ . Выявленная особенность нелинейного изменения поглощения на длине волны экситонного перехода  $2S_{h3/2} - 1S_e$  объяснена заполнением дырочного уровня  $2S_{h3/2}$ , которое может происходить в соответствии с несколькими механизмами (Рисунок 2.5). Первый механизм заполнения уровня  $2S_{h3/2}$  (Рисунок 2.5а) заключается в погло-

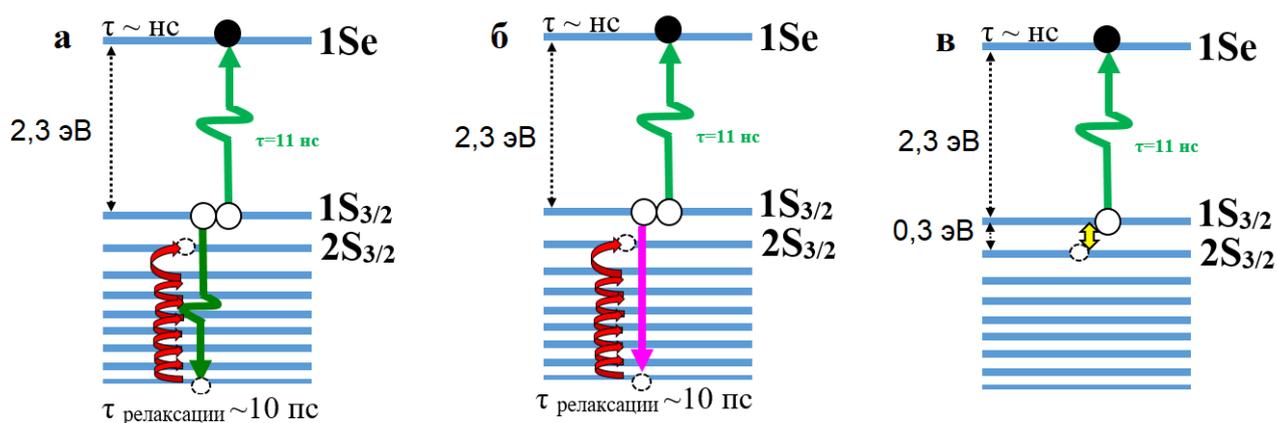


Рис. 2.5. Механизмы возбуждения и релаксации носителей заряда в квантовой точке. Свето-зеленой стрелкой обозначен процесс поглощения фотона, темно-зеленой - поглощение на возбужденных носителях заряда, красной – процесс быстрой релаксации носителей заряда через глубокие дырочные уровни, лиловой – процесс безызлучательной Оже-рекомбинации, желтой – процесс обмена энергии между дырочными состояниями.

щении возбужденного носителя заряда (дырки) с заполненного уровня  $1S_{h3/2}$  (Рисунок 2.5а, темно-зеленая стрелка) и последующей быстрой пикосекундной термализацией через глубокие квази-непрерывные дырочные состояния (Рисунок 2.5а, красные стрелки). Переход возбужденного носителя заряда в состояние с большей энергией происходит за счет поглощения энергии падающего

фотона (Рисунок 2.5а, светло-зеленая стрелка), подобно внутризонным переходам в объемных полупроводниках (поглощение Друде). Второй механизм заполнения уровня  $2S_{h3/2}$  (Рисунок 2.5б) отличается от первого тем, что переход дырки в состояние с большей энергией происходит за счет безызлучательной Оже-рекомбинации [161, 162] с возбужденным электроном, находящемся на  $1S_e$  уровне (Рисунок 2.5б, лиловая стрелка). Третий механизм заполнения уровня  $2S_{h3/2}$  (Рисунок 2.5в) заключается в обмене энергии между дырочными состояниями  $1S_{h3/2}$  и  $2S_{h3/2}$  (Рисунок 2.5в, желтая стрелка). Наведенное поглощение в области от 430 нм до 460 нм, соответствующей смешанному состоянию экситонных переходов  $1P_{h3/2} - 1P_e$  и  $2S_{h1/2} - 1S_e$ , связано с эффектом Штарка, приводящим к смешиванию экситонных состояний и увеличению их осцилляторной силы.

## 2.5. Выводы к второй главе

1. Выявлено и проанализировано сосуществование и конкуренция эффекта Штарка и эффекта заполнения состояний, а также их совместное влияние на нелинейные оптические свойства квантовых точек CdSe/ZnS (коллоидные растворы) при стационарном однофотонном возбуждении основного экситонного перехода  $1S_{h3/2} - 1S_e$  импульсами второй гармоники лазера, работающего в режиме модуляции добротности. Установлено, что при резонансном и нерезонансном возбуждении основного экситонного перехода в квантовых точках CdSe/ZnS значение штарковского сдвига спектра поглощения составило около 10 мэВ и 7 мэВ, соответственно. По измеренным спектрам дифференциального пропускания коллоидных растворов квантовых точек CdSe/ZnS обнаружено, что эффект Штарка не приводит к существенному изменению поглощения в квантовых точках при резонансом возбуждении основного экситонного перехода, в то время как при нерезонансном возбуждении (энергия импульсов второй гармоники лазера)

ра меньше, чем энергия возбуждения перехода  $1S_{h3/2} - 1S_e$ ) основного экситонного перехода может приводить к росту поглощения.

2. Установлено, что при стационарном однофотонном возбуждении основного экситонного перехода  $1S_{h3/2} - 1S_e$  (в пределах линии однородного уширения) лазерными импульсами длительностью 11 нс основной вклад в модуляцию поглощения вносит подансамбль квантовых точек наибольшей концентрации вне зависимости от отстройки частоты возбуждающего излучения (относительно частоты экситонного перехода).
3. При стационарном однофотонном возбуждении основного экситонного перехода лазерными импульсами с длительностью 11 нс квантовых точках CdSe (коллоидный раствор) обнаружено уменьшение поглощения в коротковолновой области, по сравнению с длиной волны возбуждения, что объяснено эффектом заполнения состояний и сильным экситон-фононным взаимодействием. При нерезонансном возбуждении основного экситонного перехода в квантовых точках CdSe обнаружен коротковолновый сдвиг спектров поглощения при увеличении интенсивности возбуждения от минимального до максимального значения. Величина синего сдвига составила 27 мэВ, что соответствует значению энергии продольного оптического фонона в нанокристаллах CdSe (25 мэВ).

# Нелинейное пропускание и фотолюминесценция коллоидных растворов квантовых точек CdSe, легированных медью, при стационарном однофотонном возбуждении основного электрон-дырочного перехода

### 3.1. Квантовые точки CdSe, легированные медью

Объектами исследования в данной главе являются коллоидные растворы квантовых точек CdSe, с большой и малой степенью легирования медью. Степень легирования определяется отношением количества вошедших атомов примеси, приходящихся на одну квантовую точку, к общему числу атомов кадмия в квантовой точке. Если значение этого отношения меньше 0,5 %, то считается, что степень легирования мала, если больше, то – велика. Первая и вторая серия образцов состояли из квантовых точек CdSe с малой и большой степенью легирования, соответственно. В качестве растворителя для легированных квантовых точек был использован гексан. Концентрация квантовых точек в растворе варьировалась от  $10^{17}$  см<sup>-3</sup> до  $10^{18}$  см<sup>-3</sup>. Числа, присвоенные каждому образцу квантовых точек, указывают на длину волны, соответствующей основному экситонному переходу. Сведения об исследуемых образцах приведены в Таблице 3.1.

**Серия 1.** Квантовые точки CdSe(Cu 7)535 и CdSe(Cu 50)552 с малым содержанием меди синтезированы с помощью методики, описанной в работах [70, 156]. Для квантовых точек CdSe(Cu 7)535 осуществлялся резонансный режим возбуждения, а квантовые точки CdSe(Cu 50)552 возбуждались нерезонансно в

область, выше края экситонного поглощения.

**Серия 2.** Квантовые точки CdSe(Cu 250)542 и CdSe(Cu 500)533 с большим содержанием меди синтезированы с помощью методики, описанной в работе [82]. Для обоих образцов квантовых точек осуществлялся резонансный режим возбуждения.

Таблица 3.1. Сведения о количестве введенной меди в процессе синтеза ( $\nu_{Cu}$ ), степени легирования (% Cu), длине ( $L$ ) и толщине ( $D$ ) отростков в исследуемых квантовых точках CdSe, легированных медью.

	Образец	$\nu_{Cu}$ , мкмоль	% Cu	$L$ , нм	$D$ , нм
Серия 1	CdSe(Cu 7)535	7	0,12	$8,0 \pm 2$	$2,5 \pm 0.5$
	CdSe(Cu 50)552	50	0,52	$4,5 \pm 1$	$2,5 \pm 0.5$
Серия 2	CdSe(Cu 250)542	250	1,6	$4,5 \pm 1$	$2,3 \pm 0.5$
	CdSe(Cu 500)533	500	1,4	$5,5 \pm 1$	$2,4 \pm 0.5$

Изображения исследуемых образцов, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), а также спектры линейного пропускания представлены на Рисунке 3.1. Кристаллическая структура ядра исследуемых квантовых точек – сфалерит, а отростков – вюрцит. За счет наличия небольшой разницы в расположении уровней вюрцитной и сфалеритной фазы квантовые точки в форме тетраподов относятся к квази-гетероструктурам второго типа. Фотовозбуждение носителей заряда в основном происходит в отростках, а их рекомбинация – в ядре [163]. Длина и толщина отростков в квантовых точках CdSe(Cu 250)542 и CdSe(Cu 500)533 (Рисунок 3.1в, 3.1г) варьировалась от 2,5 нм до 8,0 нм и от 2,3 нм до 2,5 нм, соответственно. Как было сказано ранее, энергия основного экситонного перехода в квантовых точках в форме тетраподов определяется толщиной отростков. На Рисунках 3.1в и 3.1г видно, что легирование медью способствует образованию квантовых точек в форме тетраподов. Присутствие меди не является единственной причиной роста нано-

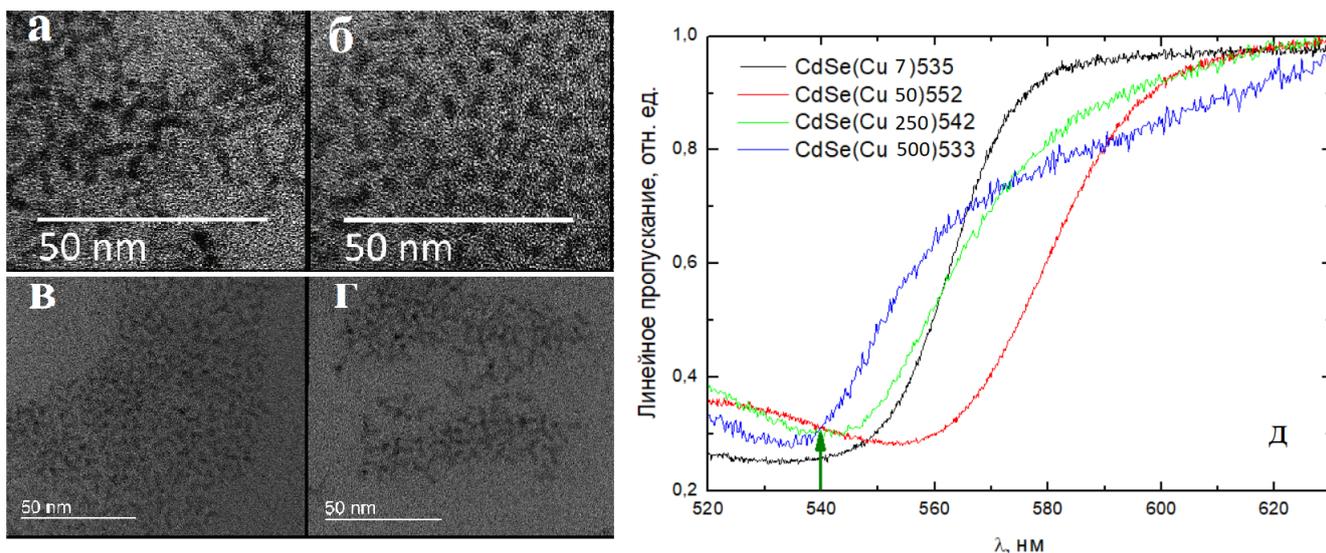


Рис. 3.1. ПЭМ-изображения квантовых точек, легированных медью: а)  $\text{CdSe}(\text{Cu } 7)535$  и б)  $\text{CdSe}(\text{Cu } 50)552$ , в)  $\text{CdSe}(\text{Cu } 250)542$  и г)  $\text{CdSe}(\text{Cu } 500)533$ , д) спектры линейного пропускания исследуемых квантовых точек, легированных медью; темно-зеленой стрелкой обозначена длина волны возбуждения.

кристаллов несферичной формы. Морфология квантовых точек может модифицироваться при изменении количества пассивирующего органического вещества или при замене его на другой [164], а также определяется присутствием галогенид-ионов, которые способствуют избирательной абсорбции на определенных гранях нанокристалла и образованию анизотропной структуры [165, 166]. В данном случае легирование квантовых точек Серии 1 и Серии 2 осуществлялось путем введения раствора галогенида меди, растворенного в ТОР. Количество примеси в реакционной массе варьировалось по молям в зависимости от отношения количества раствора галогенида меди и кадмия. Для квантовых точек  $\text{CdSe}(\text{Cu } 500)533$ ,  $\text{CdSe}(\text{Cu } 250)542$ ,  $\text{CdSe}(\text{Cu } 50)552$  и  $\text{CdSe}(\text{Cu } 7)535$  отношение атомов меди к атомам кадмия составило 1:1, 1:2, 1:50 и примерно 1:70, соответственно. Однако, количество вошедших в квантовые точки ионов меди зависит от множества термодинамических и кинетических процессов [50], и зачастую отличается от введенного в процессе синтеза количества примеси. По данным рентгеноструктурного анализа исследуемых образцов, обнаружено, что количество вошедших ионов меди в квантовые точки  $\text{CdSe}(\text{Cu } 7)535$  и квантовые

точки CdSe(Cu 50)552 составило 0,12 % и 0,52 % [167], соответственно, а в квантовые точки CdSe(Cu 250)542 и квантовые точки CdSe(Cu 500)533 - 1,6 % и 1,4 % [168], соответственно.

Для измерения линейных, нелинейных спектров пропускания и фотолюминесценции коллоидных растворов квантовых точек, легированных медью, использовался метод накачки и зондирования, который подробно описан в разделе 2.2 и работе [102].

### **3.2. Спектры фотолюминесценции, пропускания и дифференциального пропускания коллоидных растворов квантовых точек CdSe с малой степенью легирования медью при стационарном однофотонном возбуждении основного электрон-дырочного перехода**

<sup>3</sup> Спектры фотолюминесценции коллоидных растворов квантовых точек CdSe(Cu 7)535 и CdSe(Cu 50)552, возбуждаемых импульсами второй гармоники лазера (длина волны 540 нм, длительность 11 нс), представлены на Рисунке 3.2. Интенсивность накачки изменялась от  $1 \text{ МВт} \cdot \text{см}^{-2}$  до  $11 \text{ МВт} \cdot \text{см}^{-2}$ .

Для обоих образцов квантовых точек, легированных медью, обнаружена узкая линия (полуширина на полувысоте около 40 нм) экситонной фотолюминесценции и широкая полоса (полуширина на полувысоте около 250 нм) неэкситонного излучения, которое связано с присутствием ионов меди в исследуемых нанокристаллах. При одинаковой мощности возбуждения в квантовых точках CdSe(Cu 50)552 (Рисунок 3.2б) интенсивность длинноволновой фотолюминесценции больше, чем в квантовых точках CdSe(Cu 7)535 (Рисунок 3.2а). Данное явление объясняется тем, что в квантовых точках CdSe(Cu 50)552 концентрация примесных атомов больше, чем в квантовых точках CdSe(Cu 7)535. Для

---

<sup>3</sup> по результатам статьи [167]

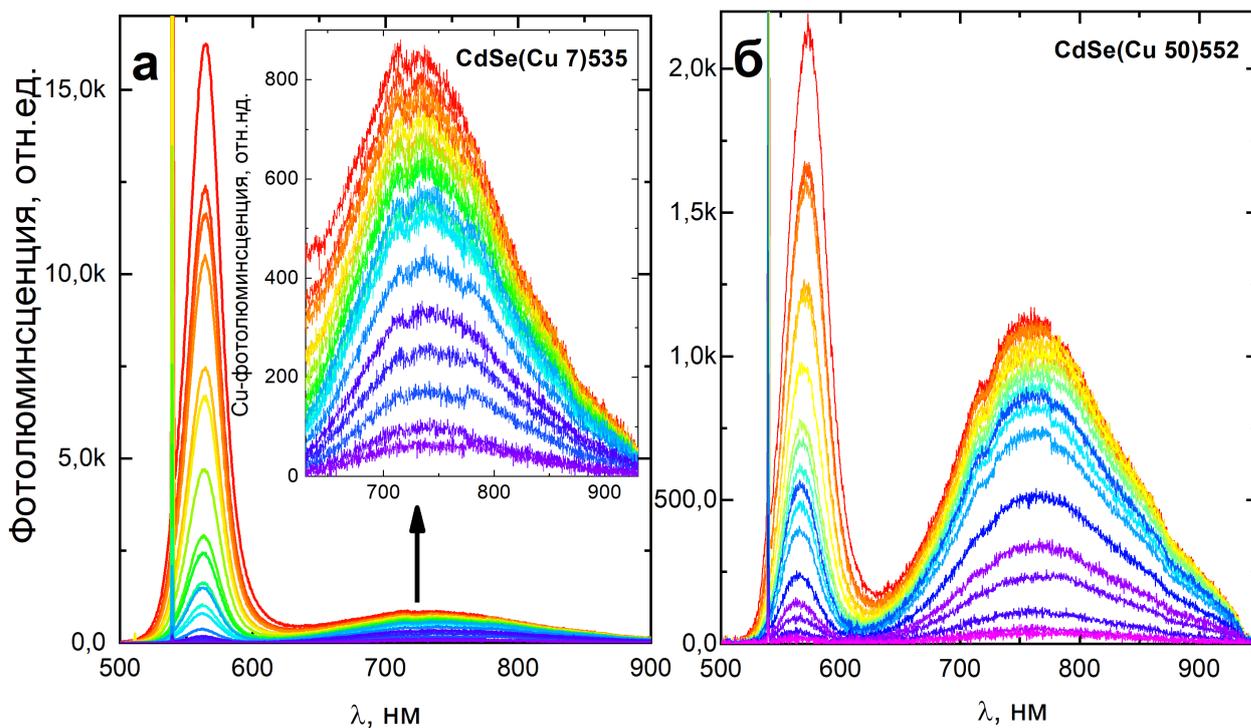


Рис. 3.2. Спектры фотолюминесценции квантовых точек с малой степенью легирования медью при различных интенсивностях накачки: а) CdSe(Cu 7)535 и б) CdSe(Cu 50)552.

всех исследованных образцов при увеличении мощности накачки обнаружено увеличение интенсивности обеих полос фотолюминесценции. Уменьшение интенсивности на длине волны 720 нм является инструментальной особенностью, связанной с переизлучением сигнала третьей гармоники во второй порядок дифракционной решетки полихроматора, и поэтому не учитывается при интерпретации экспериментальных данных.

На Рисунке 3.3а и Рисунке 3.4а, 3.4б представлены зависимости интегральной интенсивности пиков (площади под кривыми) экситонной и неэкситонной фотолюминесценции от мощности накачки, соответственно.

Выявлено, что с увеличением интенсивности накачки темп роста экситонной и примесной фотолюминесценции различается. Интенсивность экситонной фотолюминесценции линейно зависит от мощности возбуждения, а интенсивность примесной фотолюминесценции при определенном значении накачки достигает насыщения. Для квантовых точек CdSe(Cu 7)535 и квантовых точек CdSe(Cu 50)552 насыщение медной фотолюминесценции наступает при интен-

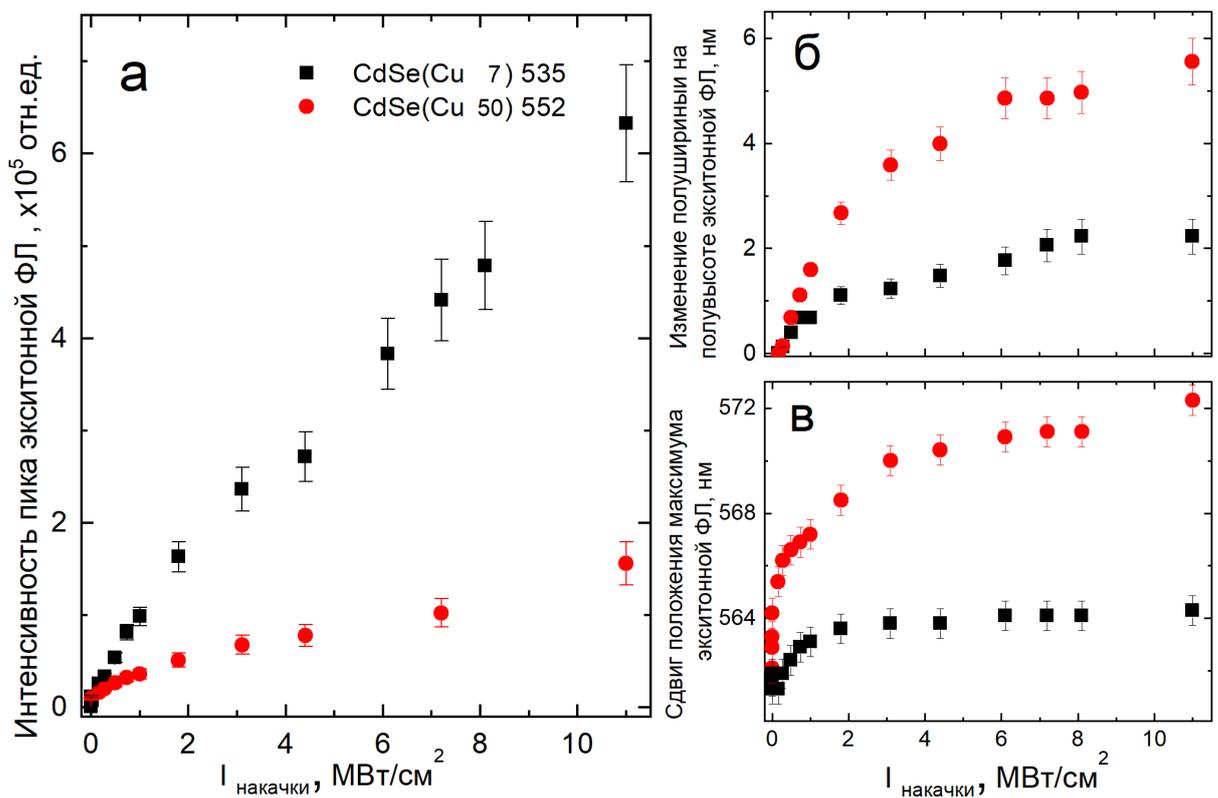


Рис. 3.3. а) Зависимость интенсивности пиков экситонной фотолюминесценции, б) изменение полуширины на полувысоте экситонной фотолюминесценции и в) сдвиг положения максимума экситонной фотолюминесценции квантовых точек, легированных большим (красный цвет) и малым (черный цвет) количеством меди, от интенсивности накачки.

сивности накачки  $0,3 \text{ кВт} \cdot \text{см}^{-2}$  и  $0,8 \text{ кВт} \cdot \text{см}^{-2}$ , соответственно. Показано, что с увеличением количества введенной меди значение интенсивности насыщения и скорость роста примесной фотолюминесценции возрастает. Данные особенности фотолюминесценции квантовых точек, легированных медью, объяснены эффектом заполнения долгоживущих состояний, образованных за счёт легирования ионами меди. Фотовозбужденная дырка быстро захватывается на акцепторный уровень меди, время жизни носителей заряда на котором составляет несколько сотен наносекунд [169]. При одинаковых условиях возбуждения интенсивность экситонной фотолюминесценция квантовых точек CdSe(Cu 7)535 больше, чем точек CdSe(Cu 50)552, поскольку в квантовых точках CdSe(Cu 7)535 количество легирующей примеси меньше, чем в точках CdSe(Cu 50)552, а также за счет резонансного режима возбуждения основного экситонного перехода. Для

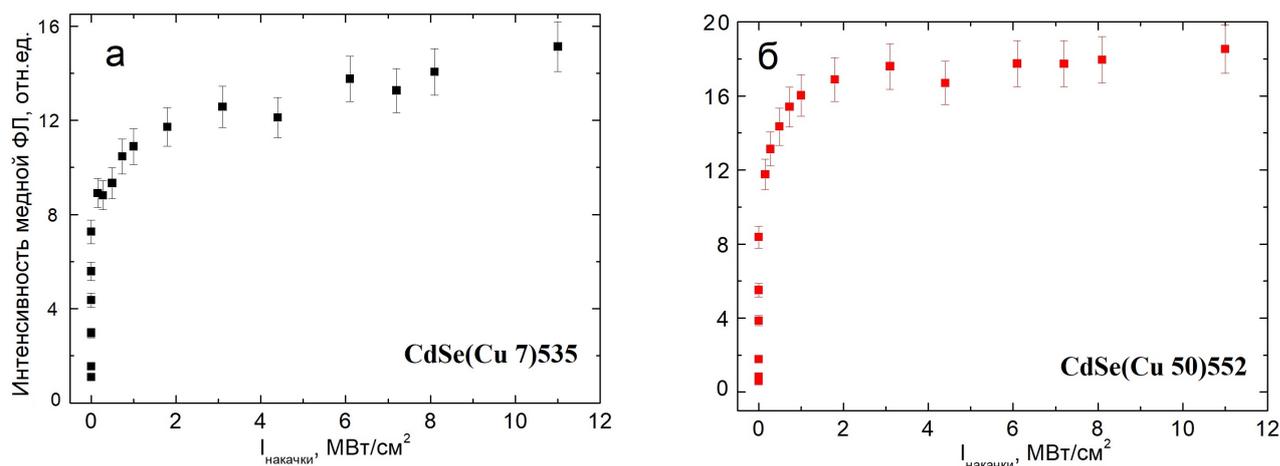


Рис. 3.4. Зависимость интенсивности пиков медной фотолюминесценции квантовых точек, легированных а) малым (черный цвет) и б) большим (красный цвет) количеством меди, от интенсивности накачки.

обоих образцов обнаружено, что полуширина на полувысоте спектров экситонной фотолюминесценции увеличивается с ростом интенсивности накачки (Рисунок 3.3б). Максимальное уширение спектров фотолюминесценции при резонансном возбуждении основного экситонного перехода в точках CdSe(Cu 7)535 и нерезонансном возбуждении в точках CdSe(Cu 50)552 составляет 2 нм (8 мэВ) и 5,5 нм (22 мэВ), соответственно. Также в исследуемых квантовых точках при увеличении интенсивности накачки обнаружен длинноволновый сдвиг экситонной фотолюминесценции (Рисунок 3.3бв). При увеличении накачки от минимального до максимального значения стоксов сдвиг изменяется в диапазоне от 25 нм (98 мэВ) до 29 нм (108 мэВ) и от 11 нм (42 мэВ) до 21 нм (79 мэВ) в квантовых точках CdSe(Cu 7)535 и CdSe(Cu 50)552, соответственно. Уширение и сдвиг экситонной фотолюминесценции объяснены присутствием биэкситонного излучения в исследуемых нанокристаллах [170–172]. При большой концентрации экситоны взаимодействуют друг с другом, что может приводить к их агрегации в связанное состояние, отвечающее биэкситону. В работе [170] показано, что в квантовых точках разница энергии связи экситона и биэкситона может достигать значения примерно 12-14 мэВ, что хорошо согласуется с экспериментальными данными, полученными для точек CdSe(Cu 7)535. При нерезонанс-

ном возбуждении квантовых точек CdSe(Cu 50)552 уширение и сдвиг экситонной фотолюминесценции значительно больше, чем для точек CdSe(Cu 7)535, возбуждаемых в резонансном режиме. Данное явление может быть объяснено сосуществованием биэкситонного поглощения и поглощения с участием оптических фононов [173]. Межзонное поглощение фотона с энергией, меньшей чем энергия возбуждения свободного экситона, сопровождается поглощением оптического фонона, который обеспечивает дополнительную энергию, необходимую для осуществления основного электрон-дырочного перехода в квантовых точках. Характерная энергия оптического фонона в квантовых точках CdSe оставляет 25 мэВ ( $\Delta\lambda=6$  нм), что хорошо согласуется с экспериментальными данными, полученными для точек CdSe(Cu 50)552. При данных уровнях возбуждающего излучения температурный сдвиг спектров фотолюминесценции не превышает единицы миллиэлектронвольт [102] и поэтому его влиянием можно пренебречь.

По измеренным спектрам линейного и нелинейного пропускания при различных интенсивностях накачки, используя формулу (2.1), построены спектры дифференциального пропускания квантовых точек CdSe(Cu 7)535 и CdSe(Cu 50)552, которые представлены на Рисунке 3.5а и Рисунке 3.5б, соответственно. Для обоих образцов квантовых точек CdSe, легированных медью, обнаружено существенное увеличение пропускания на длине волны основного экситонного перехода, которое объяснено эффектом заполнения состояний. Предположим, что энергия  $E_{abs}$ , поглощённая коллоидным раствором квантовых точек с линейным пропусканием на длине волны основного экситонного перехода 25%, составляет около 65% от энергии падающего излучения ( $\approx 700$  мкДж при максимальной интенсивности накачки) с учетом потери энергии (около 10%) при отражении от границы раздела воздух-стекло-воздух. Количество поглощенных фотонов  $N_{phot}$  можно найти при помощи выражения:

$$N_{phot} = \frac{E_{abs}}{E_{2w}} = \frac{0,65 \cdot 700 \cdot 10^{-6}}{10^{19}} \approx 10^{15} \quad (3.1)$$

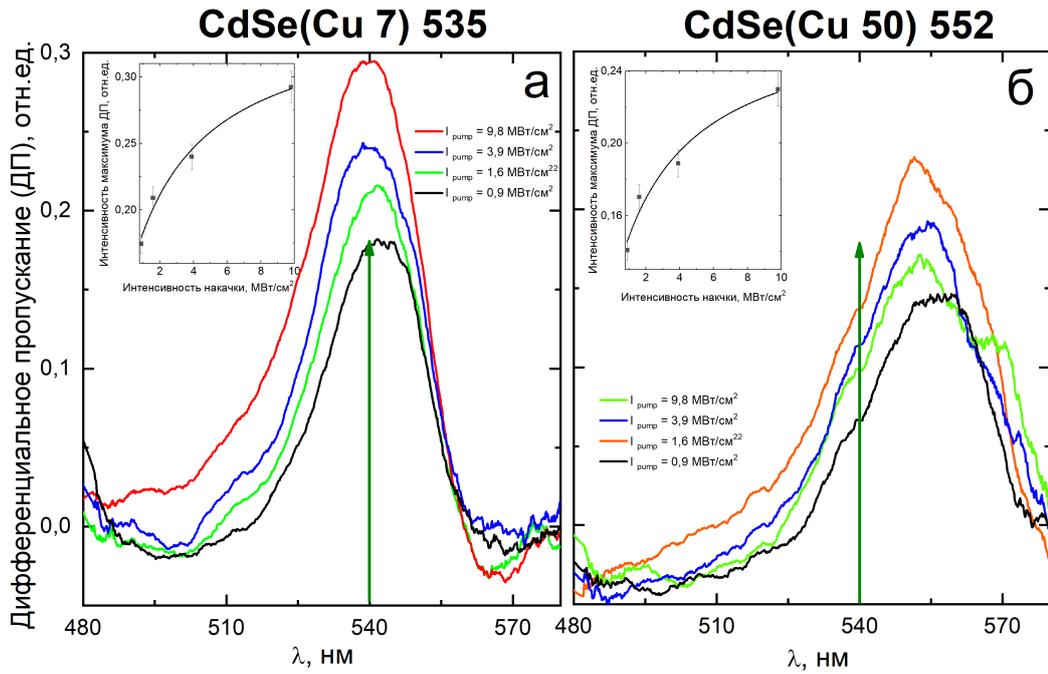


Рис. 3.5. Дифференциальное пропускание (ДП) квантовых точек CdSe, легированных медью, при различных интенсивностях накачки: а) CdSe(Cu 7)535, б) CdSe(Cu 50)552. Зеленой стрелкой обозначена длина волны возбуждения. На вставке показана зависимость максимального значения ДП от интенсивности накачки.

где  $E_{2\omega} = \hbar\omega \approx 10^{19}$  Дж - энергия возбуждающих импульсов второй гармоники лазера. В таком случае количество фотонов  $N_{phot}^{QD}$ , приходящихся на одну квантовую точку, в коллоидном растворе с концентрацией квантовых точек  $n \approx 10^{17}$  см<sup>-3</sup>:

$$N_{phot}^{QD} = \frac{N_{phot}}{nV_{ex}} \approx 100 \quad (3.2)$$

где  $nV_{ex} = n\pi r^2 z$  - количество квантовых точек, возбуждаемых лазерным лучом, сфокусированным в пятно с радиусом  $r \approx 0,05$  см на кювету с толщиной  $z = 0,1$  см. Это свидетельствует о том, что доминирующим процессом, ответственным за нелинейное изменение пропускания в квантовых точках, является эффект заполнения состояний. При нерезонансном возбуждении квантовых точек CdSe(Cu 50)552 максимальное увеличение пропускания обнаружено в длинноволновой, по сравнению с длиной волны возбуждения, области спектра. Данное явление может быть объяснено существенным однородным уширением спектральных линий квантовых точек, сравнимым с неоднородным, а

также присутствием сильного экситон-фононного взаимодействия в коллоидных растворах квантовых точек CdSe, легированных медью. Обнаружено, что поглощение на длине волны основного экситонного перехода насыщается с увеличением интенсивности накачки (вставки на Рисунках 3.5а, 3.5б), в то время как экситонная фотолюминесценция растет линейно с увеличением мощности возбуждения (Рисунок 3.3а). Данное явление связано с усилением фононного поглощения подансамбля квантовых точек большого, по сравнению с основным подансамблем квантовых точек, размера, что также подтверждено измеренным красным сдвигом и уширением спектра экситонной фотолюминесценции.

Для оценки времени жизни основного экситонного состояния и носителей заряда, захваченных на уровне меди, применена кинетическая модель, описывающая изменение во времени населенностей энергетических уровней и вероятностей переходов с учетом действия лазерной накачки, которая предложена в работе [174]. В данной модели подразумевается, что фотовозбужденные носители заряда образуют экситоны (электрон-дырочные пары) и поэтому электроны и дырки не рассматриваются по отдельности. Считается, что возбужденные экситоны либо излучательно рекомбинируют за время  $\tau_0^{ex}$ , либо переходят на уровень меди за время  $\tau_{Cu}$ , откуда излучательно рекомбинируют за время  $\tau_0^{Cu}$ . Возбужденные экситоны и количество занятых состояний меди обозначены  $N_{ex}$  и  $N_{Cu}$ , соответственно. Кинетические уравнения для заселенностей экситонных уровней в квантовых точках, легированных медью, могут быть записаны следующим образом [167]:

$$\frac{dN_{ex}}{dt} = G_{ex} - \frac{N_{ex}}{\tau_0^{ex}} - \frac{N_{ex}}{\tau_{Cu}}, \quad (3.3)$$

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

где  $G_{ex}$  – темп генерации электрон-дырочных пар, находящихся на энергетических уровнях  $1S_{h3/2}$  и  $1S_e$ ,  $G_{ex}^{Cu}$  – темп генерации электрон-дырочных пар, находящихся на уровне меди и  $1S_{h3/2}$  энергетическом уровне,  $\left(1 - \frac{N_{Cu}}{N_{Cu}^0}\right)$  – вы-

ражение, определяющее заполнение медных состояний. Учтено, что интенсивность максимума экситонной и медной фотолюминесценции пропорциональна количеству экситонов  $N_{ex}$  и  $N_{Cu}$ , соответственно. Время излучательной рекомбинации экситонов, рассчитанное при помощи приведенной теоретической модели, составляет около  $\tau \approx 20$  нс.

### **3.3. Спектры фотолюминесценции, пропускания и дифференциального пропускания коллоидных растворов квантовых точек CdSe с большой степенью легирования медью при стационарном однофотонном возбуждении основного электрон-дырочного перехода**

<sup>4</sup> Спектры фотолюминесценции коллоидных растворов квантовых точек CdSe(Cu 250)542 и CdSe(Cu 500)533, возбуждаемых импульсами второй гармоники лазера (длина волны 540 нм, длительность 11 нс), представлены на Рисунке 3.6а и Рисунке 3.6б, соответственно. Интенсивность накачки изменялась от  $0,03 \text{ МВт} \cdot \text{см}^{-2}$  до  $7,9 \text{ МВт} \cdot \text{см}^{-2}$ . Обнаружено, что при увеличении концентрации меди интенсивность экситонной фотолюминесценции уменьшается (Рисунок 3.6а). Экситонная фотолюминесценция квантовых точек CdSe(Cu 500)533 практически полностью отсутствует, что связано с большой концентрацией легированных нанокристаллов в коллоидном растворе (Рисунок 3.6б). Обнаружено, что чем больше легированных нанокристаллов в растворе, тем меньше интенсивность экситонной полосы фотолюминесценции [82]. Для обоих образцов квантовых точек, легированных медью, обнаружена неэкситонная широкая (полуширина на полувывсоте около 250 нм) полоса фотолюминесценции, связанная с присутствием меди в кристаллической структуре исследуемых квантовых точек. Выявлено, что при увеличении мощности накачки интенсивность

---

<sup>4</sup> по результатам статьи [168]

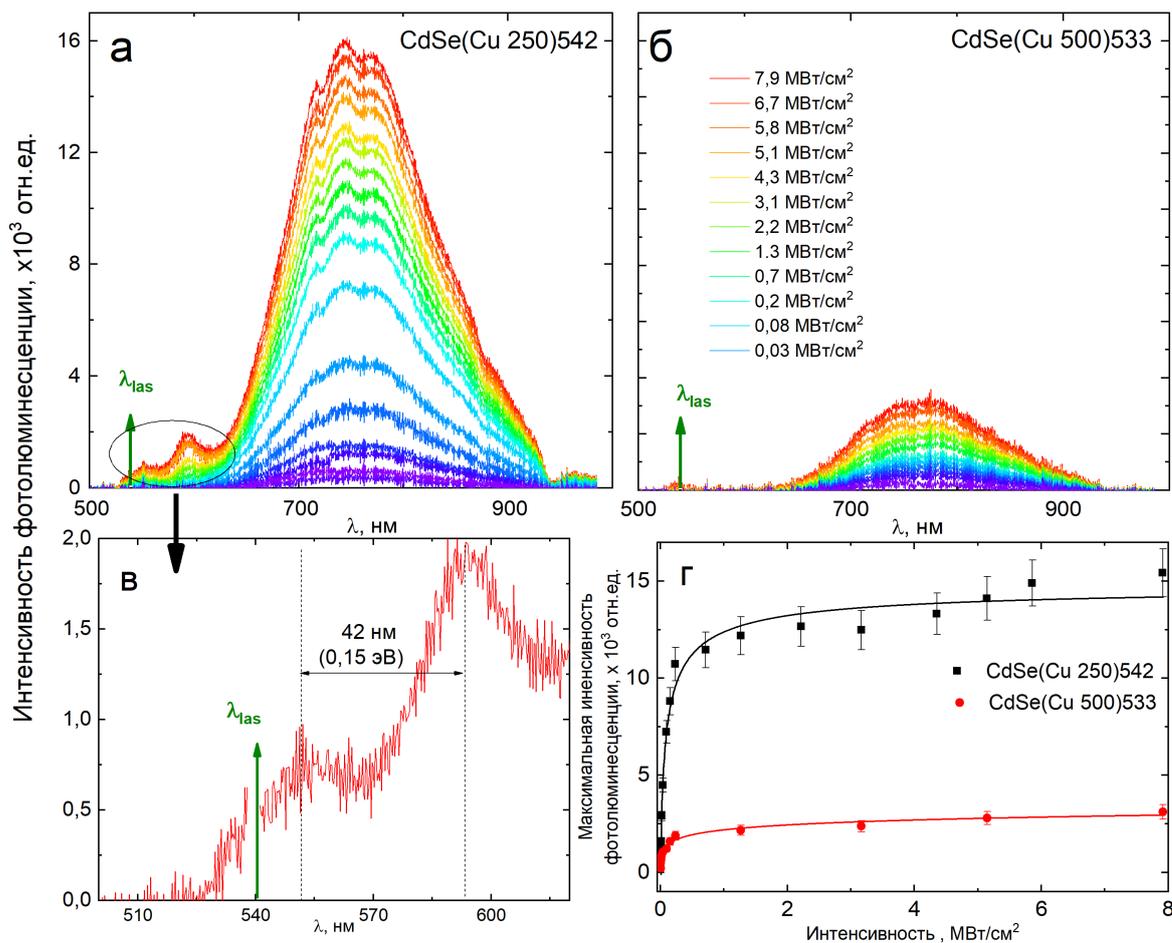


Рис. 3.6. Спектры фотолюминесценции квантовых точек а) CdSe(Cu 250)542 и б) CdSe(Cu 500)533 при различных интенсивностях накачки, в) CdSe(Cu 250)542 при максимальной интенсивности накачки; зеленым цветом обозначена длина волны возбуждения, г) интенсивность максимума фотолюминесценции квантовых точек CdSe(Cu 250)542 (черный цвет) и CdSe(Cu 500)533(красный цвет).

длинноволновой полосы фотолюминесценции увеличивается и при определенной мощности возбуждающего излучения достигает насыщения (Рисунок 3.6г), что объяснено эффектом заполнения состояний. Интенсивность насыщения примесной фотолюминесценции для квантовых точек CdSe(Cu 250)542 и точек CdSe(Cu 500)533 составила  $0,7 \pm 0,2 \text{ МВт} \cdot \text{см}^{-2}$  и  $0,2 \pm 0,1 \text{ МВт} \cdot \text{см}^{-2}$ , соответственно.

При одинаковых оптических плотностях накачки интенсивность длинноволновой фотолюминесценции квантовых точек CdSe(Cu 250)542 больше, чем точек CdSe(Cu 500)533, несмотря на то, что содержание меди в точках CdSe(Cu

500)533 больше, чем в точках CdSe(Cu 250)542 (Рисунок 3.6а, 3.6б). В квантовых точках с большим содержанием меди ( $N_{Cu}/N_{Cd} < 0,5\%$ ) тушение длинноволновой фотолюминесценции при добавлении легирующей примеси может происходить по трем механизмам. Первый механизм связан с увеличением количества атомов меди в одной квантовой точке. В этом случае энергия фотовозбужденных носителей заряда передается иону примеси. При увеличении концентрации примесных центров энергия возбуждения начинает «мигрировать» между атомами меди, уменьшая вероятность излучательной рекомбинации. Важно отметить, что время безызлучательной рекомбинации не изменяется, что может свидетельствовать о наличии перераспределения энергии между атомами примеси без возможности излучательной рекомбинации носителей заряда. Вторым механизмом тушения фотолюминесценции связан с дефектами (замещения), которые образуются совместно с входением меди в кристаллическую структуру квантовых точек. При большой концентрации примеси наблюдается «длинный хвост» поглощения (Рисунок 3.1, синий цвет), который соответствует внутренним переходам с участием меди. Электроны из валентной зоны переходят на незанятые  $3d$ -орбитали меди за счёт металл-лигандного обменного взаимодействия («metal-to-ligand-charge-transfer» или «MLCT-переходы»). Данное явление экспериментально наблюдалось для объемного ZnS, легированного медью, [175] и теоретически предсказано для нанокристаллов CdSe, легированных медью, при помощи теории функционала плотности [176]. Тушение фотолюминесценции также может происходить за счет ухудшения пассивации квантовых точек, которая вызвана присутствием большого количества меди в образце. При комнатной температуре некоторые ионы меди могут выйти на поверхность, где они окисляются с кислородом переходя из зарядового состояния  $+1$  в состояние  $+2$ . Замена поверхностного иона кадмия, к которому прикрепляется стабилизирующий олеат-ион, на катион с другим зарядом и, тем более, с его последующим окислением кислородом может нарушить пассивацию нанокристалла, что приводит к ухудшению свечения квантовой точки.

Обнаружено два хорошо разрешимых максимума, сдвинутых на 150 мэВ относительно друг друга, в экситонной полосе фотолюминесценции квантовых точек CdSe(Cu 250)542 (Рисунок 3.6в). Как было сказано выше, квантовые точки из селенида кадмия в форме тетраподов относятся к квази-второму типу гетероструктур за счет небольшой разницы энергий запрещенных зон ядра и отростков с кристаллической структурой сфалерита и вюрцита, соответственно. Энергия основного состояния для электронов в структуре типа вюрцит больше, чем в структуре типа сфалерит. Именно поэтому фотовозбужденным носителям заряда выгодно перейти из отростков в ядро. В квантовых точках в форме тетраподов возбуждение носителей заряда происходит в отростках ввиду большей площади захвата излучения. Электроны с малой эффективной массой туннелируют из отростков в ядро значительно быстрее за время порядка единиц пикосекунд [163], чем дырки с большой эффективной массой. Таким образом, двойной пик экситонной фотолюминесценции квантовых точек в форме тетраподов объясняется тем, что рекомбинация электронов происходит как с дырками, которые находятся в ядре, так и с дырками, которые находятся в отростках тетраподов [177].

По формуле (2.1) построены спектры дифференциального пропускания для квантовых точек CdSe(Cu 250)542 и CdSe(Cu 500)533, которые представлены на Рисунке 3.7а и Рисунке 3.8а, соответственно. Экспериментальные данные показывают, что динамика изменения спектров экситонного поглощения квантовых точек с большим содержанием меди существенно зависит от количества введенной примеси. Быстрый захват носителей заряда на энергетические уровни, образованные ионами меди, приводят не только к насыщению медной фотолюминесценции, но и, по-видимому, к образованию наведенного электрического поля. Напряженность индуцированного поля, полученная при помощи формулы (2.4), составляет около  $10^4 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$ , что на несколько порядков меньше напряженности внутриатомного поля в полупроводниках ( $10^7 - 10^8 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$ ). Наведенное поле изменяет правила отбора разрешенных

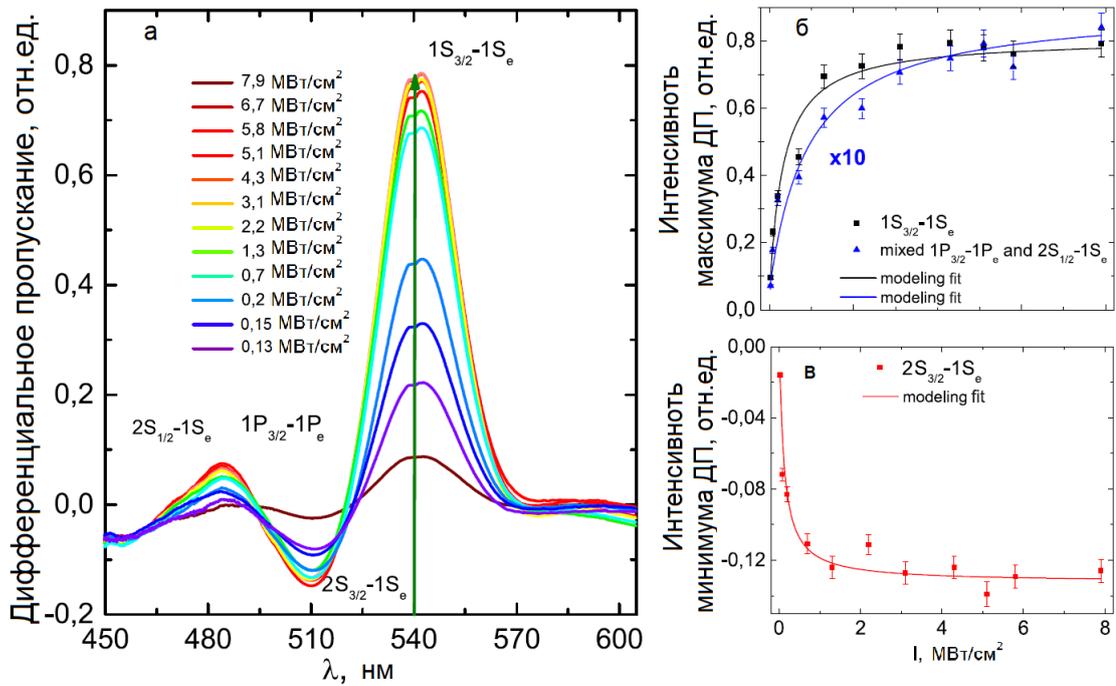


Рис. 3.7. а) Спектры дифференциального пропускания (ДП), б) интенсивность максимума дифференциального пропускания, в) интенсивность минимума дифференциального пропускания квантовых точек CdSe(Cu 250)542 при различных интенсивностях накачки.

переходов и делает возможным экситонный переход  $2S_{h3/2} - 1S_e$ , который при отсутствии электрического поля запрещен в дипольном приближении. Образованию наведенного электрического поля также способствует пространственное разделение носителей заряда в квантовых точках в форме тетраподов, что приводит к появлению двойного пика в экситонной фотолюминесценции нанокристаллов (Рисунок 3.6в). В исследуемых квантовых точках обнаружено наведенное поглощение на длине волны, соответствующей экситонному переходу  $2S_{h3/2} - 1S_e$  (Рисунок 3.7а, 3.8а). Наведенное поглощение в области экситонного перехода  $2S_{h3/2} - 1S_e$  приводит к появлению отрицательных значений дифференциального пропускания и образованию минимума, интенсивность которого уменьшается с ростом мощности накачки. Для обоих образцов квантовых точек, легированных медью, обнаружено насыщение как основного  $1S_{h3/2} - 1S_e$ , так и экситонного перехода  $2S_{h3/2} - 1S_e$  (Рисунок 3.7б-в, 3.8б-в). Измеренные интенсивности насыщения экситонного перехода  $1S_{h3/2} - 1S_e$  в квантовых точках CdSe(Cu 250)542 и CdSe(Cu 500)533 составляют  $0,31 \pm 0,05 \text{ МВт} \cdot \text{см}^{-2}$  и

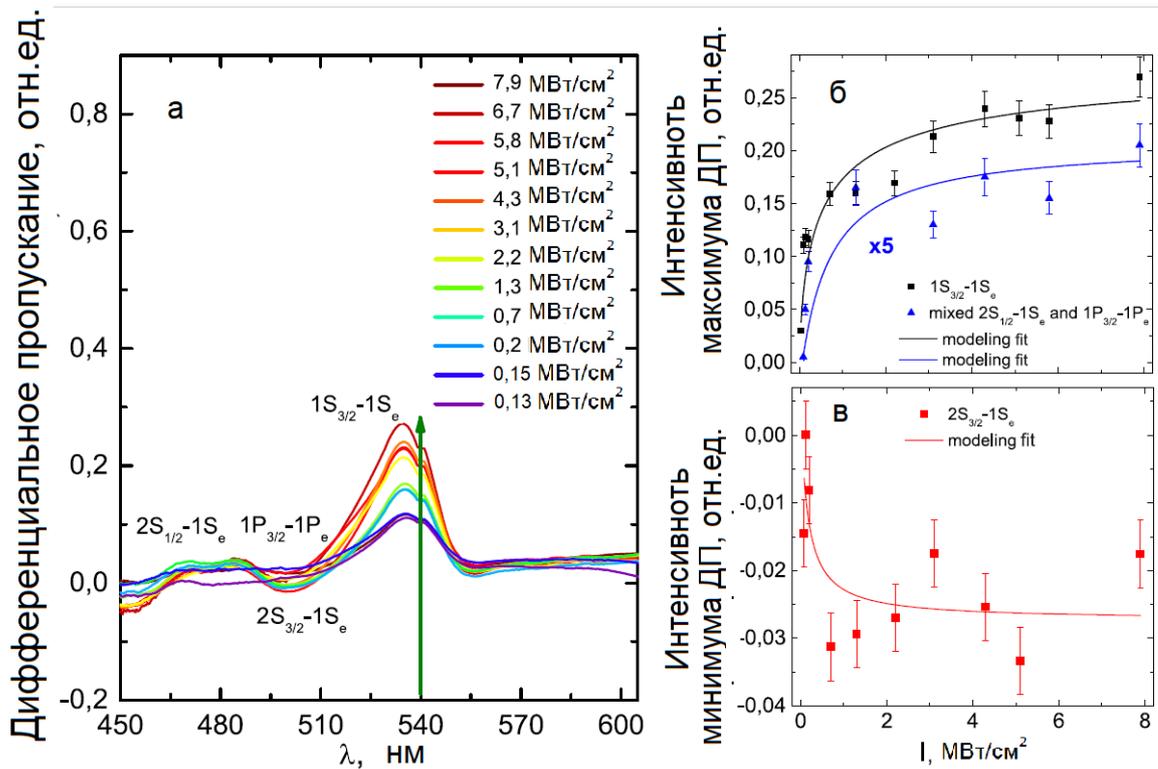


Рис. 3.8. а) Спектры дифференциального пропускания, б) интенсивность максимума дифференциального пропускания, в) интенсивность минимума дифференциального пропускания квантовых точек CdSe(Cu 500)533 при различных интенсивностях накачки.

$0,54 \pm 0,13 \text{ МВт} \cdot \text{см}^{-2}$ , соответственно. Интенсивности насыщения экситонного перехода  $2S_{h3/2} - 1S_e$  в квантовых точках CdSe(Cu 250)542 и CdSe(Cu 500)533 составляют  $0,15 \pm 0,03 \text{ МВт} \cdot \text{см}^{-2}$  и  $0,17 \pm 0,05 \text{ МВт} \cdot \text{см}^{-2}$ , соответственно. Значения интенсивностей насыщения экситонного перехода  $2S_{h3/2} - 1S_e$  в несколько раз меньше, чем перехода  $1S_{h3/2} - 1S_e$ , при этом примерно в два раза больше, чем интенсивность насыщения медной фотолюминесценции. Особенности изменения нелинейного пропускания квантовых точек с большим содержанием меди объясняется как эффектом заполнения состояний, так и заполнением энергетических уровней, образованных ионами меди. На Рисунках 3.7а-б, 3.8а-б видно, что при резонансном возбуждении экситонов темп увеличения пропускания на длине волны перехода  $1S_{h3/2} - 1S_e$ , и значение интенсивности насыщения больше, чем для медной фотолюминесценция. Данное явление объяснено тем, что заполнение уровней меди с характерным временем жизни порядка сотен наносекунд происходит быстрее, чем процессы рекомбинации носителей заряда за

характерное время порядка десятков наносекунд.

Для обоих образцов квантовых точек с большим содержанием меди обнаружено просветление в более высокоэнергетичной, по сравнению с энергией возбуждения импульсов второй гармоники лазера, области спектра поглощения (Рисунок 3.7а-б, 3.8а-б). Данное явление объяснено передачей энергии от экситонов  $1S_{h3/2} - 1S_e$  к экситонам с большей энергией, что приводит к просветлению на длинах волн экситонных переходов  $1P_{h3/2} - 1P_e$  и  $2S_{h1/2} - 1S_e$ . Передача энергии «вверх» от экситонов с малой энергии к экситонам с большей энергией (ур-конверсия) ранее наблюдалась в гетероструктурных нанопластинах CdSe/CdS типа ядро-оболочка [107, 108]. В квантовых точках CdSe(Cu 250)542 величина изменения пропускания на длинах волн экситонных переходов  $1P_{h3/2} - 1P_e$  и  $2S_{h1/2} - 1S_e$ , а также перехода  $1S_{h3/2} - 1S_e$  больше, чем в точках CdSe(Cu 500)533, несмотря на то, что оба образца исследуемых нанокристаллов возбуждаются резонансным образом. В квантовых точках CdSe(Cu 500)533 количество дефектов, возникающих при введении меди, больше, чем в точках CdSe(Cu 250)542. Как было показано ранее, в линейном спектре пропускания квантовых точек CdSe(Cu 500)533 (Рисунок 3.1, синий цвет) присутствует «длинный хвост», который указывает на наличие локализованных состояний (дефектов) в исследуемых нанокристаллах, легированных медью. Большое количество дефектов приводит к быстрой безызлучательной рекомбинации экситонов и уменьшению величины изменения нелинейного пропускания.

Для оценки времени излучательной рекомбинации экситонов в квантовых точках с большим содержанием меди, аналогично случаю квантовых точек с малым содержанием меди (параграф 3.2 данной работы), была использована теоретическая модель, предложенная в работе [174]. Время излучательной рекомбинации фотовозбужденных носителей заряда составило около  $\tau \approx 16$  нс.

### 3.4. Выводы к третьей главе

1. Выявлено, что при стационарном однофотонном возбуждении основного экситонного перехода в квантовых точках CdSe (коллоидный раствор), легированных медью, лазерными импульсами с длительностью 11 нс, интенсивность экситонной фотолюминесценции линейно зависит от мощности возбуждения в измеренном диапазоне интенсивностей от  $1 \text{ МВт} \cdot \text{см}^{-2}$  до  $11 \text{ МВт} \cdot \text{см}^{-2}$ , а интенсивность примесной фотолюминесценции (от 630 нм до 930 нм) достигает насыщения. Показано, что с увеличением количества введенной меди значение интенсивности насыщения и скорость роста примесной фотолюминесценции растут. При резонансном и нерезонансном возбуждении основного экситонного перехода в квантовых точках CdSe с малой степенью легирования ( $N_{Cu}/N_{Cd} < 0,5 \%$ ) величина интенсивности насыщения составила  $0,3 \text{ кВт} \cdot \text{см}^{-2}$  и  $0,5 \text{ МВт} \cdot \text{см}^{-2}$ , соответственно. При резонансном возбуждении основного экситонного перехода в квантовых точках CdSe с большой степенью легирования ( $N_{Cu}/N_{Cd} > 0,5 \%$ ) величина интенсивности насыщения составила около  $0,5 \text{ МВт} \cdot \text{см}^{-2}$ . Данные особенности фотолюминесценции легированных квантовых точек, объяснены эффектом заполнения долгоживущих состояний ( $\approx 1 \text{ мкс}$ ), образованных за счёт введения ионов меди в структуру нанокристаллов.
2. Обнаружено уширение и длинноволновый сдвиг экситонной фотолюминесценции квантовых точек CdSe с малой степенью легирования медью при стационарном однофотонном возбуждении основного экситонного перехода лазерными импульсами с длительностью 11 нс. При резонансном возбуждении основного экситонного перехода данное явление обусловлено присутствием биэкситонного излучения в исследуемых нанокристаллах, а при нерезонансном – совместным действием биэкситонного излучения и поглощением фотона с участием оптического продольного фонона (энергия фотона меньше, чем энергия возбуждения свободного экситона).

3. Установлено, что при стационарном однофотонном возбуждении основного экситонного перехода в квантовых точках CdSe с малой степенью легирования медью (коллоидный раствор) лазерными импульсами с длительностью 11 нс время излучательной рекомбинации экситонов составляет около 20 нс при комнатной температуре.
4. Выявлено, что в квантовых точках CdSe с большой степенью легирования медью интенсивность длинноволновой фотолюминесценции уменьшается при добавлении легирующей примеси. Безызлучательные потери энергии при возбуждении квантовых точек объяснены концентрационным механизмом тушения фотолюминесценции, рекомбинацией носителей заряда с участием дефектов, образованных при введении меди в кристаллическую структуру нанокристаллов, а также ухудшением пассивации квантовых точек.
5. Экспериментально установлено, что динамика изменения спектров экситонного поглощения квантовых точек CdSe с большим содержанием меди зависит от количества введенной примеси. По-видимому, быстрый захват носителей заряда на энергетические уровни, образованные ионами меди, приводит к образованию наведенного электрического поля, которое изменяет правила отбора разрешенных переходов в дипольном приближении и делает разрешенным экситонный переход  $2S_{h3/2} - 1S_e$ . Образованию индуцированного поля также может способствовать пространственное разделение носителей заряда в разных частях нанокристалла (в ядре и отростках тетрапода).
6. Установлено, что при стационарном однофотонном возбуждении основного экситонного перехода в квантовых точках CdSe с большой степенью легирования медью (коллоидный раствор) лазерными импульсами с длительностью 11 нс время излучательной рекомбинации экситонов составля-

ет около 16 нс при комнатной температуре.

7. Установлено, что при стационарном однофотонном возбуждении основного экситонного перехода в квантовых точках CdSe с большой степенью легирования медью (коллоидный раствор) лазерными импульсами с длительностью 11 нс модуляция поглощения существенно уменьшается при увеличении концентрации легирующей примеси. Малый нелинейно-оптический отклик квантовых точек CdSe с большим содержанием меди обусловлен наличием значительного количества дефектов, возникающих при введении меди в кристаллическую структуру нанокристаллов, что подтверждается увеличением интенсивности длинноволнового края спектра линейного поглощения исследуемых квантовых точек.

# Нелинейное пропускание коллоидных растворов нанопластин CdSe с различным типом оболочки при стационарном и нестационарном однофотонном возбуждении экситонных переходов

### 4.1. Нанопластины CdSe

Объектами исследования являются коллоидные растворы однофазных нанопластин CdSe толщиной 1,5 нм, синтезированных при помощи метода, описанного в работах [5, 178]. В качестве растворителя для нанопластин использовался гексан. Концентрация нанопластин в растворе составляла около  $10^{15}$  см<sup>-3</sup>. ПЭМ-изображение и спектр линейного пропускания коллоидного раствора нанопластин CdSe463 представлены на Рисунке 4.1. Длина и ширина одиночной нанопластины составляет от 100 нм до 120 нм и от 30 нм до 40 нм, соответственно. Длины волн, которые соответствуют экситонным переходам носителей заряда из подзон тяжелых и легких дырок в зону проводимости, составили 463 нм и 435 нм (экситонные переходы  $1_{hh} - 1_e$  и  $1_{lh} - 1_e$ , соответственно). Число, присвоенное образцу, соответствует длине волны экситонного перехода  $1_{hh} - 1_e$ . Для нанопластин CdSe463 осуществлялся нерезонансный режим возбуждения экситонных переходов в область, существенно выше края экситонного поглощения (длина волны возбуждения 360 нм).

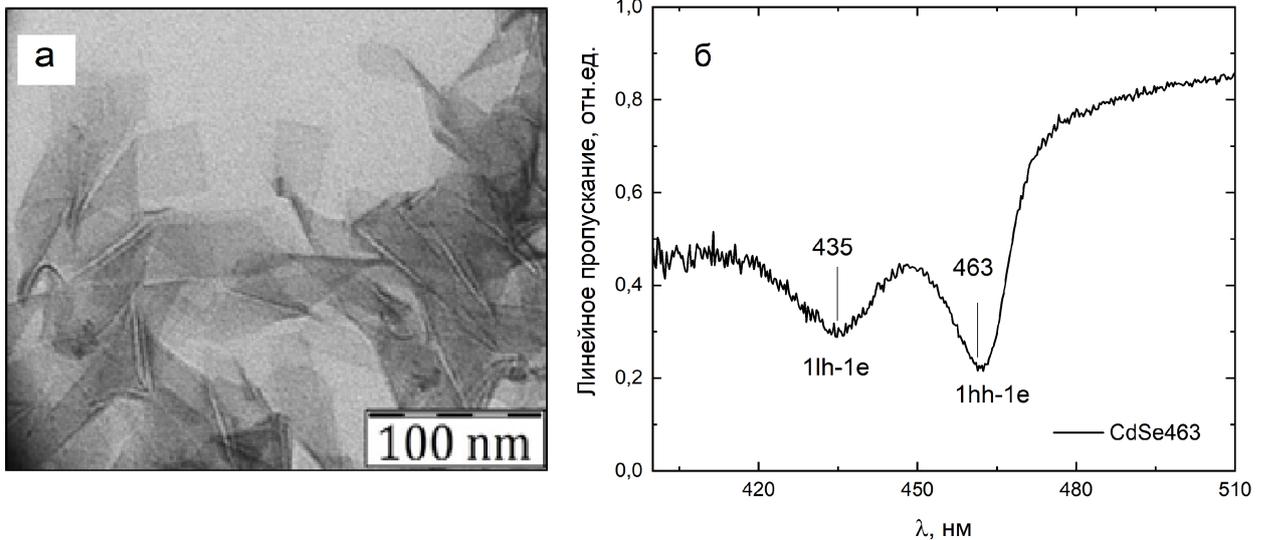


Рис. 4.1. а) ПЭМ-изображение и б) спектр линейного пропускания коллоидного раствора нанопластин CdSe463.

## 4.2. Экспериментальная установка для изучения нелинейно-оптических свойств коллоидных растворов нанопластин CdSe при стационарном однофотонном возбуждении экситонных переходов

Для экспериментального определения линейного и нелинейного поглощения коллоидных однофазных нанопластин был модифицирован метод накачки и зондирования, описанный в разделе 2.2 и работе [107]. Схема экспериментальной установки для изучения нелинейно-оптических свойств коллоидного раствора нанопластин CdSe463 приведена на Рисунке 4.2. Схема экспериментальной установки до системы фильтров, расположенных после кристалла ADP, аналогична схеме, описанной в разделе 2.2 и работе [107]. После выхода из кристалла ADP излучение первой, второй и третьей гармоник проходит через цветные фильтры СЗС-25 и УФС-1, начальное пропускание которых мало на длинах волн 1080 нм и 540 нм, соответственно. После фильтров излучение третьей гармоники (обозначено синим цветом на Рисунке 4.2) попадает на интерференционное зеркало 1, которое полностью отражает свет на длине волны

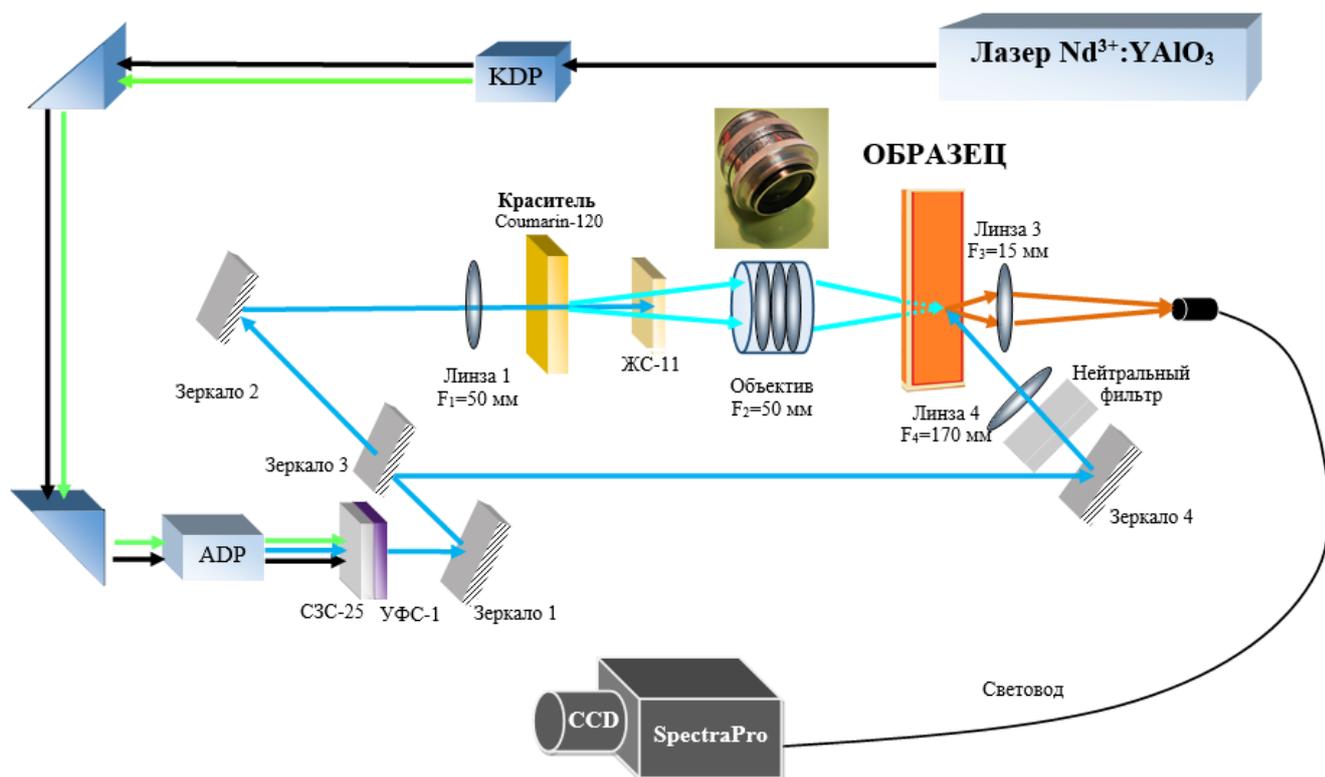


Рис. 4.2. Схема экспериментальной установки для исследования нелинейного поглощения нанопластин CdSe<sub>463</sub> при стационарном возбуждении экситонных переходов.

360 нм. Отраженное излучение третьей гармоники попадает на интерференционное зеркало 3, которое разделяет поток света на длине волны 360 нм на две части. Отраженное от зеркала 3 излучение третьей гармоники попадает на плоское зеркало 4, которое практически полностью отражает свет на длине волны 360 нм и направляет его на кювету с исследуемым образцом. При помощи собирающей линзы 4 излучение третьей гармоники фокусируется на образце в пятно с диаметром от 0,4 мм до 1 мм в зависимости от расстояния между линзой 4 и кюветой. Таким образом, осуществляется стационарное возбуждение носителей заряда в коллоидном растворе нанопластин (как было сказано выше, длительность импульсов третьей гармоники лазера составляет 9 нс, а характерное время излучательной рекомбинации экситонов в нанопластинах составляет единицы наносекунд [6, 15]). Интенсивность накачки изменялась при помощи нейтральных оптических фильтров в диапазоне от 0,05 МВт · см<sup>-2</sup> до 2,5 МВт · см<sup>-2</sup>, расположенных между линзой 4 и зеркалом 4. Прошедшее за

зеркало 3 излучение третьей гармоники попадает на плоское зеркало 2, которое направляет излучение на линзу 1. Излучение третьей гармоники при помощи линзы 1 фокусируется на кювете с органическим красителем для того, чтобы возбудить его фотолюминесценцию, обозначенную бирюзовым цветом на Рисунке 4.2. Широкополосная фотолюминесценция красителя Coumarin 120 используется для зондирования изменений в образце, индуцированных лучом накачки. Спектр фотолюминесценции красителя Coumarin 120 (Рисунок 2.2, светло-зеленый цвет) совпадает с полосой поглощения исследуемых нанопластин (Рисунок 4.1). Фотолюминесценция красителя и излучение третьей гармоники проходят через цветной фильтр ЖС-11 с малым начальным пропусканием на длине волны 360 нм. После фильтра ЖС-11 излучение красителя фокусируется на исследуемом образце при помощи объектива Юпитер-3 в пятно с диаметром около 0,2 мм. Лучи накачки и зондирования совмещены в пространстве и синхронизированы по времени. Измерение спектров проводилось при помощи полихроматора SpectraPro, совмещенного с CCD-камерой. Подробно описание детектирования сигнала описано в разделе 2.2.

### **4.3. Спектры дифференциального пропускания коллоидного раствора нанопластин CdSe при стационарном однофотонном возбуждении экситонных переходов**

Нелинейно-оптические свойства коллоидного раствора нанопластин CdSe<sub>463</sub> были исследованы посредством сравнения спектра пропускания невозбужденного и возбужденного лазерными импульсами образца. Измерены спектры фотолюминесценции, линейного и нелинейного пропускания коллоидного раствора нанопластин CdSe<sub>463</sub> при различных интенсивностях накачки. По измеренным спектрам пропускания (с учетом собственной фотолюминесценции образца), ис-

пользуя формулу (2.1), были построены спектры дифференциального пропускания, которые приведены на Рисунке 4.3.

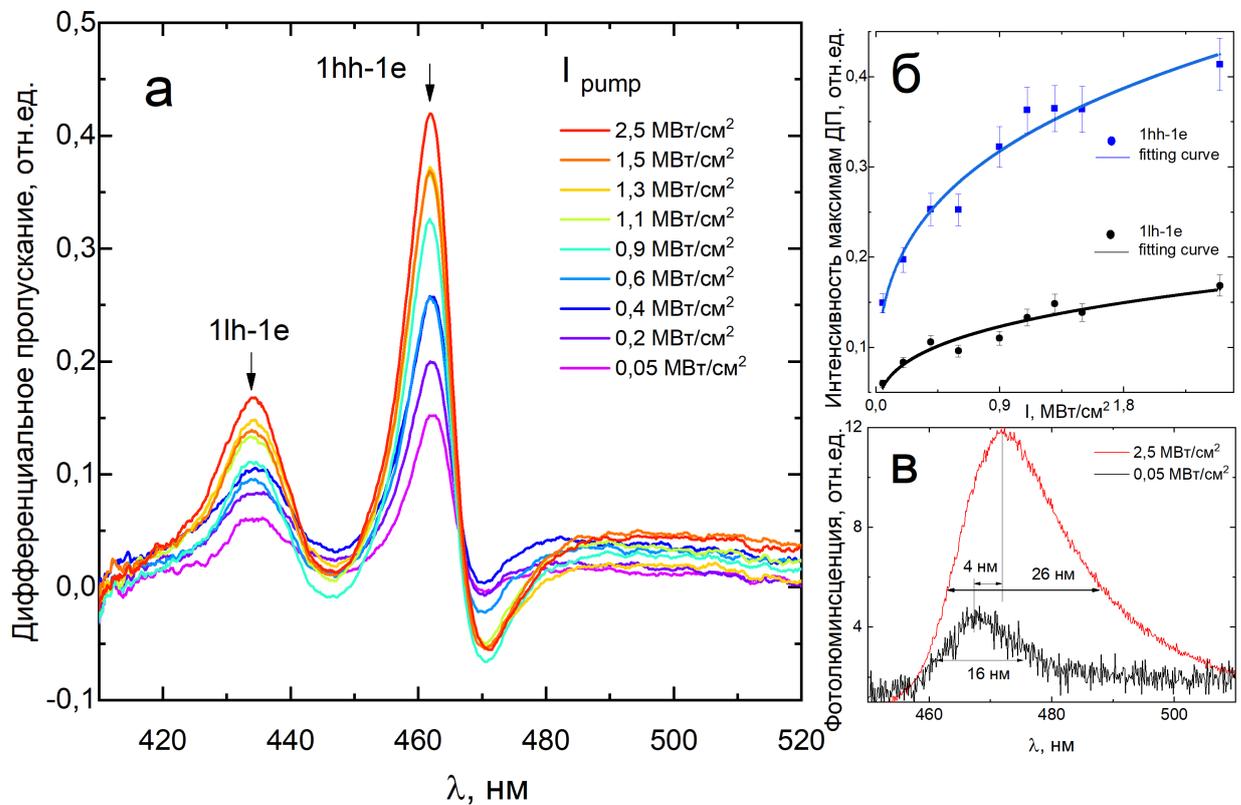


Рис. 4.3. а) Спектры дифференциального пропускания (ДП) коллоидного раствора нанопластин CdSe463 при различной интенсивности накачки. б) Амплитуда максимума ДП на длине в волны  $1_{hh} - 1_e$  и  $1_{lh} - 1_e$  (синий и черный цвет, соответственно) в зависимости от интенсивности накачки. в) Спект фотолюминесценции коллоидного раствора нанопластин CdSe463 при интенсивности накачки  $2,5 \text{ МВт} \cdot \text{см}^{-2}$  и  $0,05 \text{ МВт} \cdot \text{см}^{-2}$  (красный и черный цвет, соответственно).

В спектрах дифференциального пропускания обнаружено два хорошо разрешимых максимума, интенсивность которых увеличивается с ростом мощности накачки. Максимумы на длине волны 461 нм и 434 нм соответствуют переходу носителей заряда из подзон тяжелых и легких дырок в зону проводимости (на Рисунке 4.3а экситонные переходы обозначены  $1_{hh} - 1_e$  и  $1_{lh} - 1_e$ , соответственно). Обнаружено насыщение экситонных переходов  $1_{hh} - 1_e$  и  $1_{lh} - 1_e$  при интенсивностях накачки  $0,7 \text{ МВт} \cdot \text{см}^{-2}$  и  $1,2 \text{ МВт} \cdot \text{см}^{-2}$ , соответственно

(Рисунок 4.3б). Увеличение пропускания на длинах волн экситонных переходов объяснено доминирующим эффектом заполнения фазового пространства экситонов в случае однофотонного возбуждения носителей заряда в двумерных структурах [106], а также перекачкой энергии между экситонными состояниями [107, 108]. Интенсивность насыщения экситонного перехода  $1_{lh} - 1_e$  больше, чем экситонного перехода  $1_{hh} - 1_e$ . Данное явление объяснено тем, что для заполнения состояний, соответствующих легким экситонам, требуется большая энергия, чем для заполнения состояний, соответствующих тяжелым экситонам. При интенсивности возбуждения более  $0,6 \text{ МВт} \cdot \text{см}^{-2}$  значение нелинейного пропускания в спектральном диапазоне от 467 нм до 478 нм меньше линейного, что приводит к появлению отрицательных значений дифференциального пропускания и образованию минимума, интенсивность которого уменьшается с ростом мощности накачки. Данное явление объяснено уширением экситонной полосы поглощения в области перехода  $1_{hh} - 1_e$  вследствие экситон-экситонного взаимодействия [179, 180]. Просветление длинноволновой области спектра пропускания также наблюдалось в коллоидных растворах квантовых точек CdSe и CdSe/ZnS при высоких плотностях накачки [102, 160]. Обнаружено уширение и красный сдвиг фотолюминесценции нанопластин CdSe463 при изменении интенсивности накачки от минимального до максимального значения (Рисунок 4.3в). Выявленные особенности изменения спектра фотолюминесценции нанопластин объяснены процессами излучательной рекомбинацией заряженных экситонов (трионов) [41]. В работе [41] показано, что в планарных нанокристаллах CdSe разница энергии связи экситона и триона зависит от толщины нанопластин и может принимать значения от 20 мэВ до 30 мэВ, что хорошо согласуется с экспериментальными данными, полученными для нанопластин CdSe463 ( $\Delta\lambda = 4 \text{ нм} \Leftrightarrow 23 \text{ мэВ}$ ). Уширение и сдвиг спектра фотолюминесценции нанопластин также могут быть связаны с экситон-фононной рекомбинацией [181] и излучением возбужденных экситонов [182].

#### 4.4. Нанопластины CdSe с оболочкой CdS

Объектами исследования являются коллоидные растворы нанопластин CdSe с оболочкой CdS. Для синтеза однофазных нанопластин CdSe толщиной 1,5 нм использовался метод, описанный в работах [5, 178]. Длина волны поглощения, соответствующая экситонному переходу  $1_{hh} - 1_e$  составляла 463 нм. Далее рост оболочки CdS проводился методом низкотемпературного послойного осаждения материала оболочки на поверхности ранее синтезированных нанопластин CdSe в полярной среде [178]. Таким образом, были выращены гетероструктуры с одним (CdSe/1CdS540 и CdSe/1CdS\*523), двумя (CdSe/2CdS582), тремя (CdSe/3CdS603) и четырьмя (CdSe/4CdS615) монослоями оболочки CdS. Числа, присвоенные каждому образцу, соответствуют длине волны экситонного перехода  $1_{hh} - 1_e$ . ПЭМ-изображения исследуемых нанопластин CdSe с оболочкой CdS на Рисунке 4.5. Длина и ширина одиночной нанопластины составляет от 100 нм до 120 нм и от 30 нм до 40 нм, соответственно. Спектры линейного поглощения нанопластин CdSe с оболочкой CdS представлены на Рисунке 4.4. В качестве растворителя для гетероструктурных нанопластин использовался N-метилформаид. Концентрация нанопластин в растворе составляла около  $10^{15}$  см<sup>-3</sup>. Для нанопластин CdSe/1CdS540 и CdSe/2CdS582 осуществлялось резонансное возбуждение экситонных переходов, для нанопластин CdSe/3CdS603 и CdSe/4CdS615 возбуждение проводилось нерезонансным образом в область, выше края экситонного поглощения, для нанопластин CdSe/1CdS\*523 осуществлялось возбуждение в край области экситонного поглощения.

Красный сдвиг спектров поглощения с увеличением толщины оболочки обусловлен частичным проникновением волновой функции электрона в материал оболочки. Расстояние между подзонами легких и тяжелых дырок в нанопластинах не зависит от толщины и наличия оболочки, что хорошо согласуется с общепринятой картиной локализованной в ядре дырки и делокализованного в ядре и оболочке электрона в нанокристаллах CdSe/CdS [183].

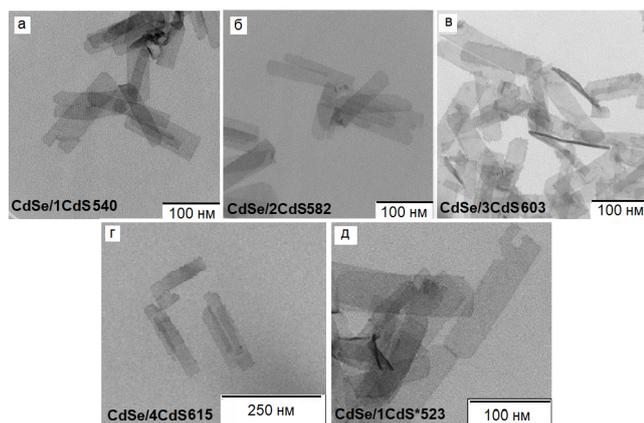


Рис. 4.4. ПЭМ-изображение нанопластин CdSe с оболочкой CdS.

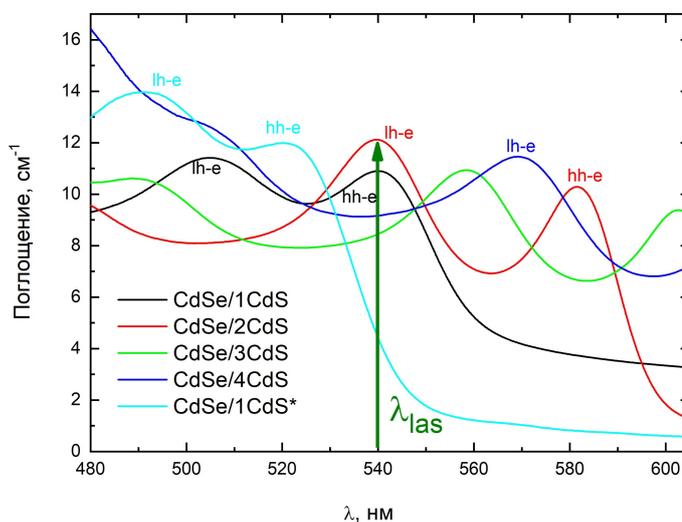


Рис. 4.5. Спектры линейного поглощения коллоидных растворов нанопластин CdSe/1CdS540 (черный цвет), CdSe/2CdS582 (красный цвет), CdSe/3CdS603 (зеленый цвет), CdSe/4CdS615 (синий цвет) и CdSe/1CdS\*523 (бирюзовый цвет).

Для измерения линейных, нелинейных спектров пропускания и фотолюминесценции коллоидных растворов нанопластин использовался метод накачки и зондирования, который подробно описан в разделе 2.2 и работе [102].

## 4.5. Спектры дифференциального пропускания коллоидных растворов нанопластин CdSe с оболочкой CdS при стационарном резонансном и нерезонансном возбуждении экситонных переходов

<sup>5</sup> Для измерения линейных и нелинейных спектров поглощения коллоидных растворов нанопластин CdSe с оболочкой CdS использовались красители Coumarin 120, Coumarin 7 и Kiton Red. Интенсивность накачки изменялась от  $0,2 \text{ МВт} \cdot \text{см}^{-2}$  до  $8,7 \text{ МВт} \cdot \text{см}^{-2}$ . По измеренным спектрам линейного и нелинейного пропускания, используя формулу (2.1), построены спектры дифференциального пропускания нанопластин CdSe/1CdS540, CdSe/2CdS582, CdSe/3CdS603 и CdSe/4CdS615, которые представлены на Рисунке 4.6.

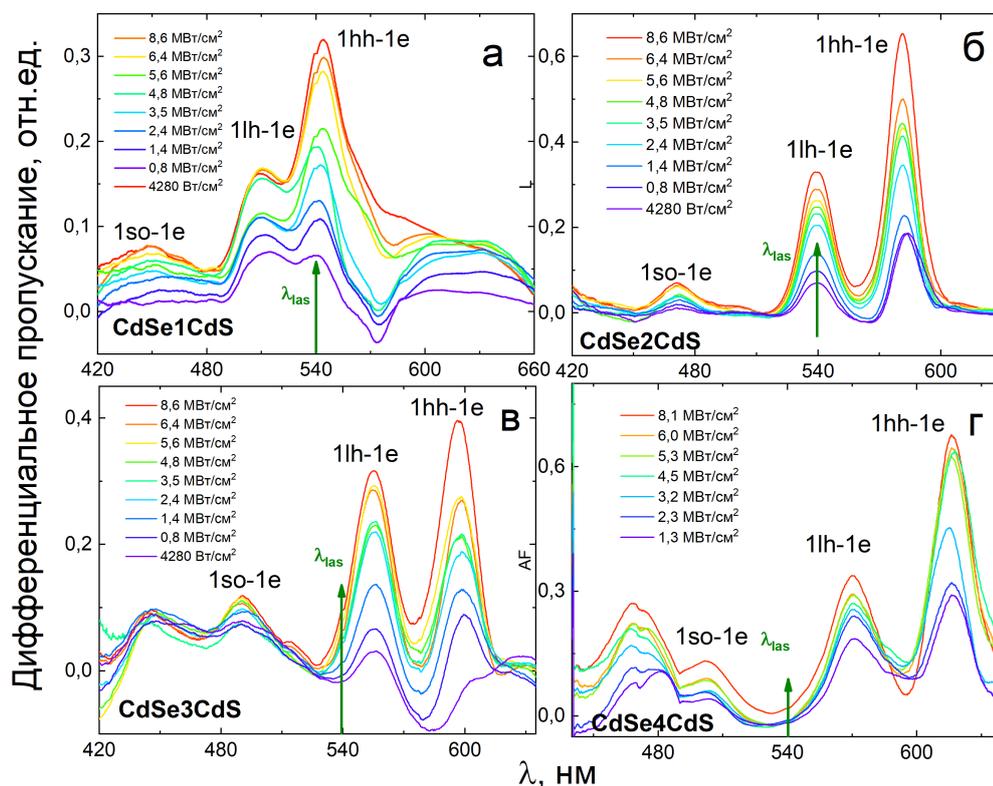


Рис. 4.6. Спектры дифференциального пропускания коллоидных растворов нанопластин при различной интенсивности накачки: а) CdSe/1CdS540, б) CdSe/2CdS582, в) CdSe/3CdS603 и г) CdSe/4CdS615; зеленой стрелкой указана длина волны возбуждения.

<sup>5</sup> по результатам статей [107, 108, 173]

Вид спектров дифференциального пропускания объяснен наличием в системе трех механизмов: заполнением фазового пространства, экранировкой кулоновского взаимодействия и уширением экситонных линий [183]. В спектрах дифференциального пропускания нанопластин CdSe/1CdS540, CdSe/2CdS582 обнаружено три максимума, интенсивность которых возрастает при увеличении интенсивности возбуждающего излучения (Рисунок 4.6а и 4.6б). Каждый максимум соответствует изменению поглощения экситонных переходов из подзоны тяжелых  $1_{hh}$  и легких дырок  $1_{lh}$  в зону проводимости  $1_e$ , а также со спин-орбитально отщепленной подзоны легких дырок  $1_{so}$  в зону проводимости  $1_e$ . Под спин-орбитальным взаимодействием подразумевается взаимодействие магнитных полей, создаваемых орбитальным и спиновым моментами движущейся частицы. Тонкая структура энергетического спектра экситона в квантовой яме с учетом спин-орбитального взаимодействия в модели Рашбы [184], обусловленного асимметрией структуры, теоретически изучена в работе [185], в которой показано, что в квадратичном приближении для закона дисперсии обоих типов дырок в квантовой яме спин-орбитальное расщепление спектра тяжелых дырок значительно меньше, по сравнению с величиной расщепления для легких дырок. При резонансом возбуждении тяжелых экситонов в нанопластинах CdSe/1CdS540 (Рисунок 4.6а) увеличение пропускания на длинах волн, соответствующих экситонным переходам  $1_{lh} - 1_e$  и  $1_{so} - 1_e$ , объяснено перекачкой энергии вверх (up-конверсия) между экситонами; при резонансом возбуждении легких экситонов в нанопластинах CdSe/2CdS582 (Рисунок 4.6б) увеличение пропускания на длинах волн, соответствующих экситонным переходам  $1_{hh} - 1_e$  и  $1_{so} - 1_e$ , объяснено эффектом заполнения фазового пространства экситонов и перекачкой энергии вниз между экситонами (down-конверсия) [107, 108]. Увеличение пропускания в более коротковолновой области спектра пропускания, по сравнению с длиной волны возбуждения, объяснено заполнением подзоны дырок  $1_{so}$  за счет последовательных процессов поглощения на возбужденных носителях с заполненных подзон  $1_{hh}$  и  $1_{lh}$  и последующей быстрой пикосекунд-

ной релаксацией (за счет взаимодействия с фононами) через глубокие квази-непрерывные дырочные состояния.

В спектрах дифференциального пропускания нанопластин CdSe/3CdS603, CdSe/4CdS615 обнаружено четыре максимума, интенсивность которых возрастает при увеличении интенсивности возбуждающего излучения (Рисунок 4.6в и 4.6г). Для нанопластин CdSe/3CdS603 и CdSe/4CdS615 максимумы, расположенные на длинах волн 596 нм, 555 нм, 490 нм и 616 нм, 570 нм, 502 нм, определяются экситонными переходами  $1_{hh} - 1_e$ ,  $1_{lh} - 1_e$  и  $1_{so} - 1_e$ , соответственно. Максимумы дифференциального пропускания, расположенные на длине волны 440 нм для нанопластин CdSe/3CdS603 и 465 нм для нанопластин CdSe/4CdS615, связаны с переходом носителей заряда из более низколежащих по энергии подзон дырок в зону проводимости  $1_e$ . В работе [186] рассчитана энергетическая структура нанопластин CdSe различной толщины при помощи теории функционала плотности. Показано, что вне зависимости от толщины и наличия оболочки в рассчитанном законе дисперсии в центре зоны Бриллюэна после подзон тяжелых и легких дырок следует пара подзон дырок, расположенных на расстоянии около нескольких десятых долей электронвольта друг относительно друга. В нанопластинах CdSe/3CdS603 и CdSe/4CdS615 расстояние между пиками, расположенных в более высокоэнергетичной области относительно экситонного перехода  $1_{lh} - 1_e$ , составило 0,16 эВ и 0,2 эВ, соответственно, что хорошо согласуется со значениями, рассчитанными в работе [186]. С ростом интенсивности накачки увеличение пропускания на длинах волн экситонных переходов объяснено эффектом заполнения фазового пространства экситонов в случае однофотонного возбуждения и перекачкой энергии между состояниями с разными энергиями, обусловленной экситон-экситонным взаимодействием. В нанопластинах CdSe/3CdS603 и CdSe/4CdS615, как и в CdSe/1CdS540 и CdSe/2CdS582, увеличение пропускания в более коротковолновой области, по сравнению с длиной волны возбуждения, объяснено заполнением подзон  $1_{hh}$ ,  $1_{lh}$ ,  $1_{so}$  и заполнением низколежащих по энергии (относительно энергии подзоны  $1_{so}$ ) подзон дырок за

счет экситон-экситонного и экситон-фононного взаимодействия. Схема релаксации и возбуждения носителей заряда в исследуемых нанопластинах приведена на Рисунке 4.7.

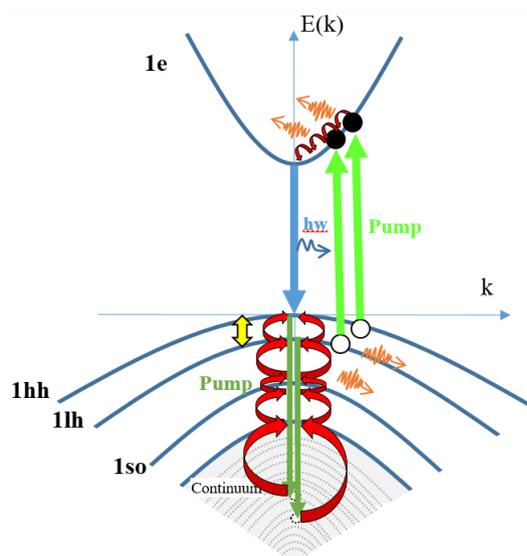


Рис. 4.7. Схема возбуждения и релаксации экситонов в исследуемых нанопластинах CdSe с оболочкой CdS. Светло-зеленой стрелкой обозначен процесс поглощения фотона, темно-зеленой - поглощение на возбужденных носителях заряда, красной – процесс быстрой релаксации носителей заряда через глубокие дырочные уровни, оранжевой –излучение фононов, желтой – процесс обмена энергией между экситонными состояниями, синим – процесс излучательной рекомбинации носителей заряда.

Заполнение подзон тяжелых и легких дырок  $1_{hh}$  и  $1_{lh}$  происходит за счет поглощения падающих фотонов (Рисунок 4.7, светло-зеленые стрелки) и обменного взаимодействия между экситонными состояниями (Рисунок 4.7, желтая стрелка). Заполнение низколежащих по энергии подзон дырок (включая подзону дырок, отщепленную за счет спин-орбитального взаимодействия,  $1_{so}$ ) происходит за счет поглощения возбужденных носителей заряда (дырок) с заполненных подзон тяжелых и легких дырок  $1_{hh}$  и  $1_{lh}$  (Рисунок 4.7, темно-зеленые стрелки) и последующей быстрой пикосекундной термализацией носителей заряда через глубокие квази-непрерывные дырочные состояния (Рисунок 4.7, красные стрелки). Энергия, теряемая при термализации носителей заряда, расходуется на излучение фононов (Рисунок 4.7, оранжевые стрелки). Поглощение

возбужденных носителей заряда происходит за счет поглощенной энергии фотонов (Рисунок 4.7, светло-зеленые стрелки).

Наибольшее увеличение пропускания обнаружено на длине волны экситонного перехода  $1_{hh} - 1_e$  для всех коллоидных растворов нанопластин. Значение наибольшего изменения пропускания составило 33%, 60%, 40% и 92% для нанопластин CdSe/1CdS540, CdSe/2CdS582, CdSe/3CdS603 и CdSe/4CdS615, соответственно.

Для описания процессов рассеяния экситонов в нанопластинах в работе [108] была предложена теоретическая модель, учитывающая резонансное возбуждение одного из экситонных состояний, возможность рассеяния между экситонными состояниями и релаксацию экситонов. В рамках предложенной модели не рассматривались эффекты, связанные с захватом носителей заряда на ловушки, обусловленные наличием дефектов на поверхности. Кроме того, считалось, что площадь под кривой дифференциального пропускания пропорциональна общему числу экситонов, находящихся в двумерной системе. Данное предположение справедливо, потому что значение площадей под пиками дифференциального пропускания, обусловленных переходами носителей заряда из подзоны легких и тяжелых дырок в зону проводимости, одинаково увеличиваются с ростом интенсивности накачки [102, 108]. В этом случае экситоны, связанные с тяжелыми и легкими дырками, вносят одинаковый вклад в изменение спектра дифференциального пропускания. Кинетическое уравнение для заполнения экситонных состояний в нанопластинах может быть записано следующим образом [108]:

$$G_{ex} \left( 1 - \frac{N_{ex}}{N_s} \right) = \frac{N_{ex}}{\tau_{ex}}, \quad (4.1)$$

где  $N_s = \frac{1}{\pi(a_B^{2D})^2}$  – параметр насыщения экситонных состояний (плотность или концентрация насыщения) [106],  $\left( 1 - \frac{N_{ex}}{N_s} \right)$  – выражение, определяющее заполнение экситонных состояний.

Из решения уравнения 4.1 получено [108]:

$$DT \propto N_{ex} = \frac{G_{ex}\tau_{ex}}{1 + G_{ex}\tau_{ex}/N_s} \quad (4.2)$$

Среднее время жизни экситонов в нанопластинах, рассчитанное при помощи приведенной теоретической модели, составляет около  $\tau \approx 200$  пс.

Спектры линейного и нелинейного пропускания при максимальной интенсивности накачки коллоидных растворов нанопластин CdSe/1CdS\*523, а также спектры их дифференциального пропускания при различной интенсивности накачки представлены на Рисунке 4.8а и 4.8б, соответственно. Обнаруже-

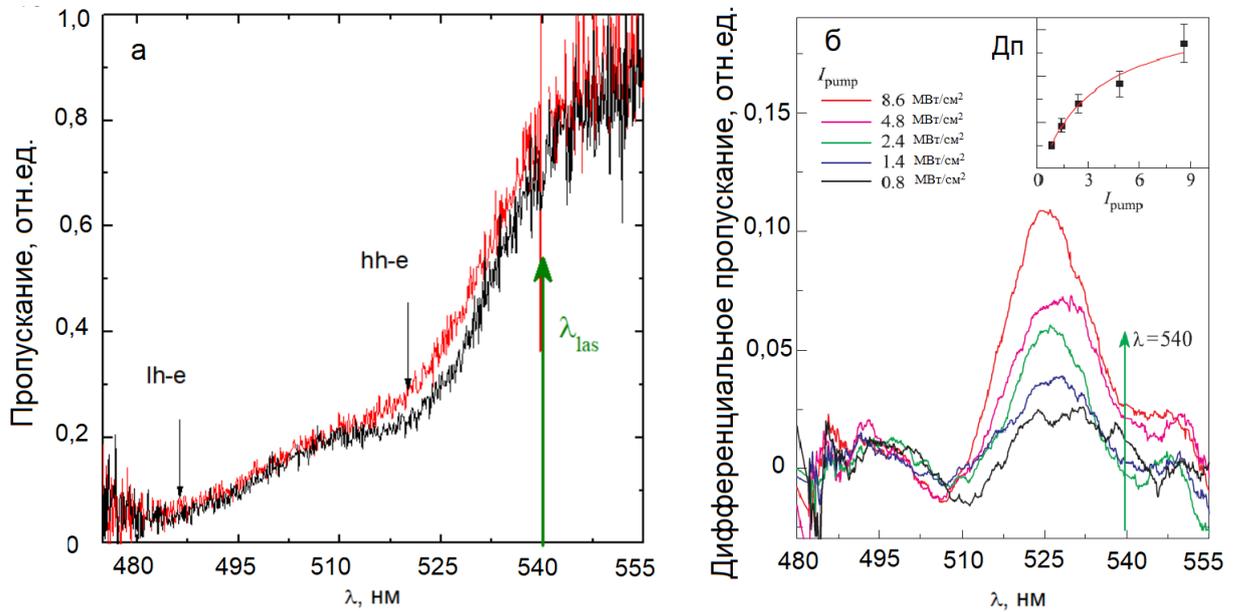


Рис. 4.8. а) Спектры линейного (черный цвет) и нелинейного (красный цвет) пропускания при интенсивности накачки  $8,6 \text{ MBт} \cdot \text{см}^{-2}$  и б) спектры дифференциального пропускания при различной интенсивности накачки нанопластин CdSe/1CdS\*523. Зеленой стрелкой указана длина волны возбуждения. На вставке приведена зависимость амплитуды максимума дифференциального пропускания от интенсивности накачки.

но увеличение пропускания в коротковолновой области спектра поглощения, по сравнению с длиной волны возбуждения второй гармоники лазера, соответствующей краю полосы экситонного поглощения. Обнаруженное просветление тяжелых экситонов было объяснено эффектом частичного заполнения фазового пространства экситонов за счет участия оптических LO-фононов в процессе

поглощения фотонов в коллоидном растворе нанопластин [187, 188]. Схема поглощения фотона с участием оптического LO-фонона приведена на Рисунке 4.9.

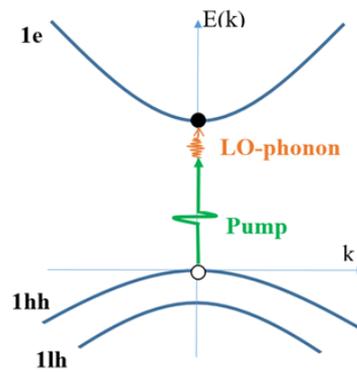


Рис. 4.9. Схема поглощения носителей с участием оптического LO-фонона в квазидвумерной системе в случае возбуждения в край области экситонного поглощения. Зеленой стрелкой указана энергия второй гармоники лазера, оранжевой стрелкой указана энергия оптического фонона.

Возбуждение тяжелого экситона сопровождается поглощением LO-фонона, который обеспечивает дополнительную энергию, необходимую для осуществления  $1_{hh} - 1_e$  перехода. С увеличением интенсивности стационарного возбуждения обнаружено насыщение экситонного поглощения, которое было объяснено преобладанием процессов возбуждения экситонов над процессами их релаксации (вставка на Рисунке 4.8, интенсивность насыщения около  $4 \text{ МВт} \cdot \text{см}^{-2}$ ), при характерной величине времени излучательной рекомбинации в нанопластинах CdSe/1CdS\*523 при комнатной температуре около нескольких наносекунд [6, 189, 190]. Изменение поглощения на длине волны, соответствующей переходу  $1_{lh} - 1_e$  не обнаружено. Однако, в ряде экспериментальных и теоретических работ по стационарному резонансному возбуждению экситонов в квазидвумерных структурах продемонстрировано одновременное нелинейное изменение поглощения как легких, так и тяжелых экситонов за счет процессов обмена энергией между экситонными состояниями [106–109], которые начинают происходить только при достижении определенной концентрации тяжелых экситонов в системе [110]. Выявленное отсутствие просветления легких экситонов при возбуждении в край области экситонного поглощения, по-видимому, обу-

словлено недостаточным количеством возбужденных тяжелых экситонов для осуществления процесса передачи заметной доли энергии легким экситонам. В работе [173] теоретически рассчитана зависимость коэффициента поглощения при наличии экситон-фононного взаимодействия. Совпадение расчетных и экспериментальных кривых подтверждает вывод о наличии в системе экситон-фононного взаимодействия и его непосредственном участии в возбуждении экситонного перехода  $1_{hh} - 1_e$  при нерезонансном возбуждении нанопластин CdSe/1CdS\*523.

#### 4.6. Нанопластины CdSe с оболочкой ZnS и CdS/ZnS

Объектами исследования являются коллоидные растворы нанопластин CdSe с однокомпонентной оболочкой ZnS и двухкомпонентной оболочкой CdS/ZnS. Для синтеза однофазных нанопластин CdSe толщиной 1,5 нм использовался метод, описанный в работах [5, 178]. Рост оболочки ZnS и CdS/ZnS проводился методом низкотемпературного послойного осаждения материала оболочки на поверхности ранее синтезированных нанопластин CdSe в полярной среде по методике, описанной в работе [89]. Толщина оболочек в исследуемых гетероструктурных нанопластинах подобрана так, чтобы энергия фотонов второй гармоники возбуждающего лазерного излучения была больше или равна энергии перехода носителей заряда из подзоны тяжелых дырок в зону проводимости. Таким образом, были выращены гетероструктуры с тремя монослоями ZnS (CdSe/3ZnS540) и двумя монослоями слоями CdS и ZnS (CdSe/CdS/ZnS560) с длиной волны поглощения, соответствующей экситонному переходу  $1_{hh} - 1_e - 540$  нм и 560 нм, соответственно. ПЭМ-изображения исследуемых нанопластин CdSe с оболочкой ZnS и CdS/ZnS представлены на Рисунке 4.10а и 4.10б, соответственно. Спектры линейного поглощения нанопластин CdSe с оболочкой ZnS и CdS/ZnS представлены на Рисунке 4.10в. Концентрация нанопластин в растворе N-метилформамида составляла около  $10^{15}$  см<sup>-3</sup>. Для нанопластин

CdSe/3ZnS540 и CdSe/CdS/ZnS560 осуществлялось резонансное и нерезонансное возбуждение экситонного перехода  $1_{hh} - 1_e$ , соответственно. Геометрия ис-

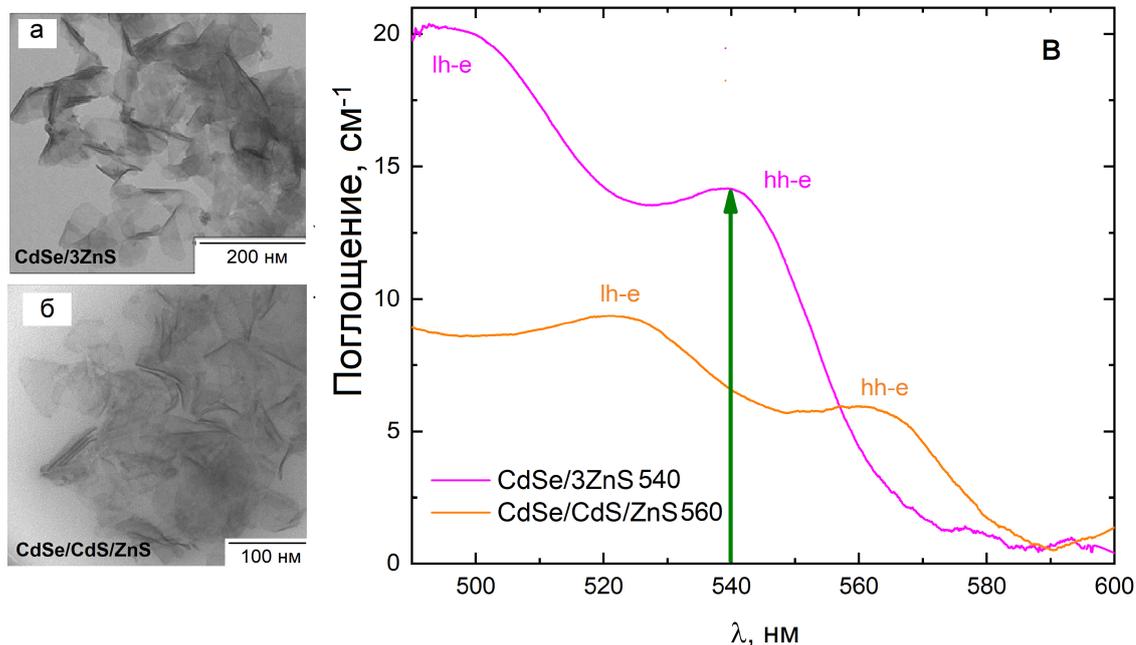


Рис. 4.10. ПЭМ-изображения нанопластин CdSe с оболочкой а) ZnS и б) CdS/ZnS, в) спектры поглощения нанопластин CdSe с оболочкой ZnS (лиловый цвет) и CdS/ZnS (оранжевый цвет).

следуемых нанопластин CdSe/3ZnS540 и CdSe/CdS/ZnS560 близка к плоской, однако некоторые нанопластины изогнуты (Рисунок 4.10а и 4.10б) из-за механических деформаций, возникающих за счет наращивания широкозонной, по сравнению с CdSe, оболочки ZnS. Наращивание оболочки в сочетании с большими латеральными размерами нанопластин (больше 100 нм) приводит к возникновению напряжения сжатия и изменению геометрии квази-двумерных структур с плоской на свернутую [191]. Как была сказано выше, величина красного сдвига спектров поглощения с увеличением толщины оболочки зависит от разрыва энергетических зон оболочки и ядра, а также от толщины оболочки. Сдвиг спектров поглощения для нанопластин CdSe/3ZnS540 такой же, как и для нанопластин CdSe/1CdS540 (Рисунок 4.5), однако меньше, чем для нанопластин CdSe/CdS/ZnS560.

## 4.7. Спектры линейного и нелинейного поглощения коллоидных растворов нанопластин CdSe с оболочкой ZnS и CdS/ZnS при стационарном резонансном и нерезонансном возбуждении экситонных переходов

Для определения особенностей нелинейного поглощения нанопластин с разным материалом оболочки при однофотонном резонансном возбуждении экситонов лазерными импульсами измерены спектры линейного и нелинейного поглощения при максимальной интенсивности накачки коллоидных растворов нанопластин CdSe/3ZnS540, CdSe/1CdS540 и CdSe/CdS/ZnS560, которые представлены на Рисунке 4.11а, 4.11б и 4.11в, соответственно. Экспериментальные данные для нанопластин CdSe/1CdS540 описаны в разделе 4.5 настоящей работы. При резонансном возбуждении тяжелых экситонов в нанопластинах CdSe/3ZnS540, CdSe/1CdS540 и CdSe/CdS/ZnS560 обнаружено увеличение пропускания в области как тяжелых, так и легких экситонных переходов, которое объяснено эффектом заполнения фазового пространства экситонов и перекачкой энергии между экситонными состояниями, а также экситон-экситонным взаимодействием [107, 108]. Установлено, что изменение поглощения коллоидного раствора нанопластин CdSe/3ZnS540 на длине волны перехода  $1_{hh} - 1_e$  примерно в 8 и 6 раз меньше, чем раствора CdSe/1CdS540 и CdSe/CdS/ZnS560, соответственно. Причиной малой величины нелинейно-оптического отклика нанопластин CdSe/3ZnS540, по-видимому, является наличие значительного количества поверхностных дефектов, возникающих на границе двух материалов [192]. Поверхностные дефекты, являясь центрами захвата носителей заряда, способствуют быстрой безызлучательной рекомбинации экситонов и уменьшению изменения нелинейного поглощения. Образование дефектов обусловлено большим несогласованием постоянных решеток ядра CdSe (сфалерит,  $a=6,077 \text{ \AA}$ ) и оболочки ZnS (сфалерит,  $a=5,345 \text{ \AA}$ ), при сравнительно малой разнице постоянных ре-

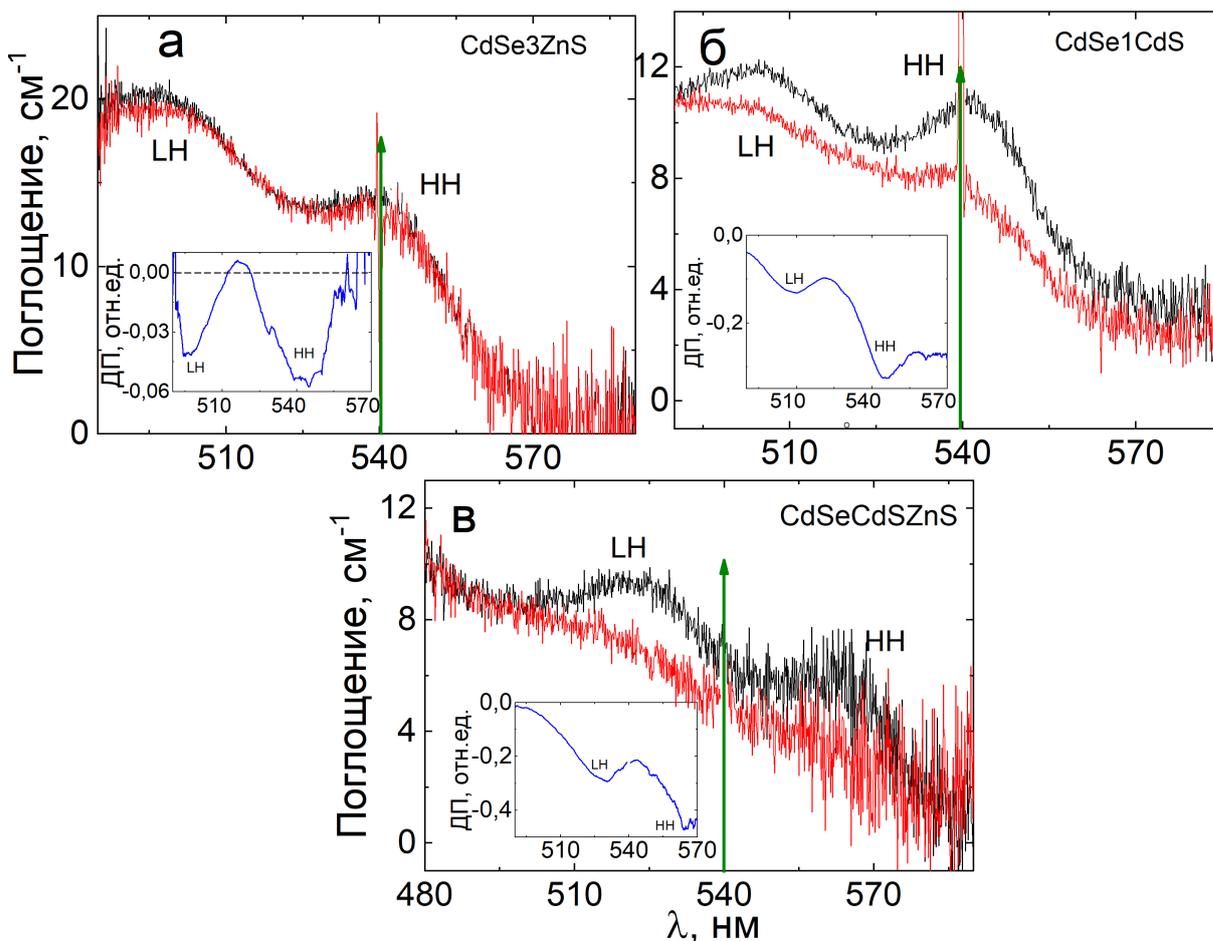


Рис. 4.11. Спектры линейного и нелинейного поглощения при максимальной интенсивности накачки нанопластин: а) CdSe/3ZnS540, б) CdSe/1CdS540 и в) CdSe/CdS/ZnS560. На вставке представлены спектры их дифференциального поглощения (ДП). Зеленой стрелкой обозначена длина волны возбуждения.

шеток CdSe и CdS (сфалерит,  $a=5,81 \text{ \AA}$ ). Рост оболочки ZnS происходит по механизму Странского-Крастанова, при котором первый слой оболочки полностью покрывает поверхность нанопластины, а наращивание последующих слоев оболочки происходит за счет образования трехмерных зародышей (островков) [89]. Вероятно, оболочка нанопластин CdSe/3ZnS540 содержит островки и трещины, что приводит к возникновению поверхностных дефектов. Установлено, что величина изменения поглощения у нанопластин CdSe/CdS/ZnS560 (Рисунок 4.11б) больше, чем у нанопластин CdSe/3ZnS540 (Рисунок 4.11а). Как и в квантовых точках CdSe/CdS/ZnS560 [193], наличие промежуточного слоя оболочки CdS между ядром нанопластин CdSe и оболочкой ZnS существенно уменьшает

количество дислокаций и граничных дефектов, что позволяет увеличить нелинейно-оптический отклик нанопластин CdSe/CdS/ZnS560, по сравнению с нанопластинами CdSe с однокомпонентной оболочкой ZnS той же толщины [89]. По спектрам дифференциального поглощения (вставка на Рисунке 4.11б и Рисунке 4.11в, соответственно) установлено, что уменьшение поглощения на длинах волн экситонных переходов в нанопластинах CdSe/CdS/ZnS560 больше, чем в нанопластинах CdSe/1CdS540. Данное явление объяснено тем, что при одинаковой длине волны возбуждения (540 нм) энергия экситонного перехода  $1_{hh} - 1_e$  в нанопластинах CdSe/CdS/ZnS560 меньше, чем в нанопластинах CdSe/1CdS540.

#### **4.8. Экспериментальная установка для исследования нелинейно-оптических свойств нанопластин CdSe с оболочкой CdS при нестационарном однофотонном возбуждении экситонных переходов**

Для исследования нелинейного пропускания коллоидных растворов нанопластин CdSe с оболочкой CdS при нестационарном возбуждении экситонных переходов была измерена зависимость энергии отдельных пикосекундных импульсов цуга, прошедших через кювету с коллоидным раствором нанопластин, от энергии соответствующих входных импульсов цуга. Схема экспериментальной установки представлена на Рисунке 4.12. В качестве источника основного излучения использовался лазер (Nd:YAG) с пассивной синхронизацией мод. Излучение лазера представляло собой цуг импульсов с интервалом между импульсами 7 нс; длительность импульсов составляла около 35 пс; первая гармоника обозначена красным цветом на Рисунке 4.12. После выхода из лазера первая гармоника проходит через усилитель, а далее через кристалл KDP, осуществляющий параметрическое преобразование частот. На выходе из кристалла KDP помимо первой гармоники генерируется суммарная частота, то есть вторая гар-

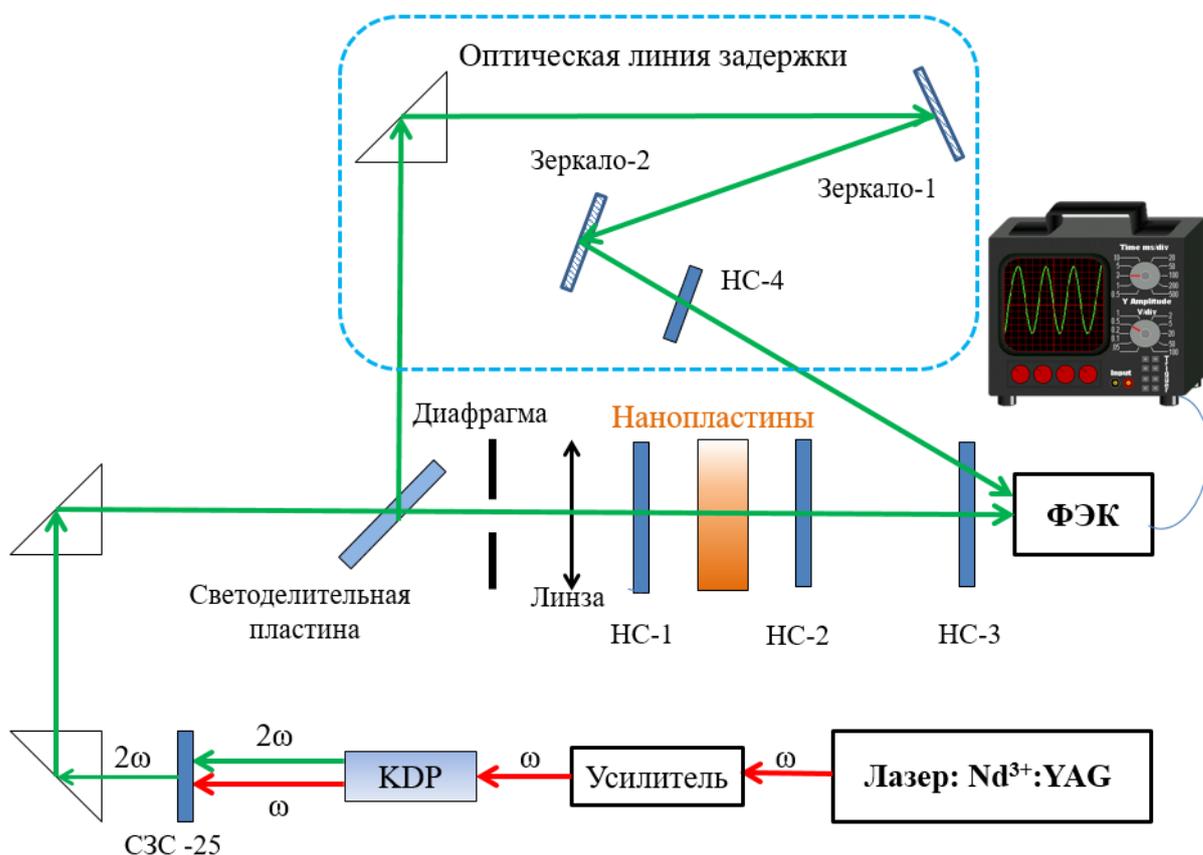


Рис. 4.12. Схема экспериментальной установки для исследования нелинейного поглощения нанопластин при нестационарном возбуждении экситонных переходов.

моника лазерного излучения. Длина волны излучения второй гармоники составляет 532 нм; вторая гармоника обозначена зеленым цветом на Рисунке 4.12. Излучение гармоник проходит через цветной фильтр СЗС-25, начальное пропускание которого на длине волны 1064 нм мало. Далее на пути следования луча поставлены две треугольные призмы, которые направляют излучение второй гармоники на светоделительную плоскую пластину, размещённую на пути светового потока под углом  $45^\circ$ . Излучение второй гармоники лазера, отраженное и прошедшее через плоскую пластину, используется для получения осциллограмм падающего и прошедшего через нанопластины цуга импульсов, соответственно. Часть излучения второй гармоники лазера, прошедшее через плоскую пластину, попадает на диафрагму с отверстием диаметром 2 мм, которая используется для отсечения низкоэнергетичной части лазерного пучка, имеющего гауссово распределение по энергии. Далее высокоэнергетичная цен-

тральная часть излучения второй гармоники лазера фокусируется на передней грани кварцевой кюветы, в которой находился исследуемый коллоидный раствор нанопластин, при помощи собирающей линзы с фокусным расстоянием 180 мм. Таким образом, при времени излучательной рекомбинации исследуемых нанопластин (при комнатной температуре от 0,5 нс до 2 нс [6, 189, 190]) много больше длительности лазерных импульсов было реализовано нестационарное возбуждение экситонов. Лазерное излучение, прошедшее через образец, попадало на быстродействующий коаксиальный фотоэлемент (ФЭК), подключенный к скоростному осциллографу. Отраженная от плоской пластины часть излучения второй гармоники лазера проходит через оптическую линию задержки (выделена пунктирной голубой линией на Рисунке 4.12), состоящую из треугольной призмы и интерференционных зеркал 1 и 2, и также попадает на фотоэлемент. Длина линии оптической задержки подобрана так, чтобы падающий и прошедший лучи попадали на фотоэлемент одновременно. Интенсивность возбуждения варьировалась при помощи нейтральных оптических светофильтров, обозначенных НС-2, НС-3, НС-4 на Рисунке 4.12. Комбинация нейтральных оптических фильтров подобрана так, чтобы на получаемых осциллограммах амплитуда падающего цуга импульсов была больше, чем амплитуда прошедшего через образец цуга импульсов. Оцифровка осциллограмм осуществлялась при помощи компьютерной программы, которая каждому импульсу цуга ставила в соответствие точку на координатной плоскости  $Oy$ . Пропускание вычислялось как соотношение амплитуды прошедшего импульса к амплитуде падающего. Для исключения влияния эффекта фотозатемнения [194–196] было проведено измерение пропускания всех образцов нанопластин до и после воздействия на них возбуждающего излучения высокой интенсивности.

## 4.9. Нелинейное поглощение коллоидных растворов нанопластин CdSe с оболочкой CdS на длине волны лазерного излучения при нестационарном однофотонном возбуждении экситонных переходов

<sup>6</sup> Для определения физических процессов, ответственных за возбуждение и релаксацию экситонов в нанопластинах при нестационарном режиме возбуждения, было измерено нелинейное поглощение коллоидных растворов нанопластин CdSe с оболочкой CdS при различных интенсивностях пикосекундных лазерных импульсов. Интенсивность накачки изменялась от  $0,2 \text{ МВт} \cdot \text{см}^{-2}$  до  $250 \text{ МВт} \cdot \text{см}^{-2}$ . Зависимость поглощения коллоидных растворов нанопластин CdSe/1CdS540, CdSe/2CdS582 и CdSe/3CdS603 на длине волны возбуждения (532 нм) от интенсивности накачки приведены на Рисунке 4.13а, 4.13в. На Рисунке 4.13б, 4.13г представлены схемы возбуждения и релаксации экситонов в исследуемых нанопластинах. Для всех трех образцов нанопластин обнаружено насыщение поглощения на длине волны возбуждения (Рисунок 4.13а, 4.13в), которое объяснено эффектом заполнения фазового пространства экситонов. При увеличении интенсивности возбуждения увеличивается количество экситонов, существующих в системе одновременно. Однако, чем больше экситонов уже существует в системе с ограниченными латеральными размерами, тем сложнее возбуждать новые, так как большинство квантовых состояний носителей заряда уже занято. Это приводит к заполнению фазового пространства экситонов и уменьшению поглощения коллоидного раствора нанопластин. Для нанопластин CdSe/1CdS540 и CdSe/2CdS582 осуществлялось резонансное возбуждение экситонного перехода  $1_{hh} - 1_e$  и  $1_{lh} - 1_e$  (Рисунок 4.5), соответственно, с учетом неоднородного уширения, связанного с взаимодействием экситонов с акустическими и оптическими фононами [183, 197–200]. Для нанопластин

---

<sup>6</sup> по результатам статьи [110]

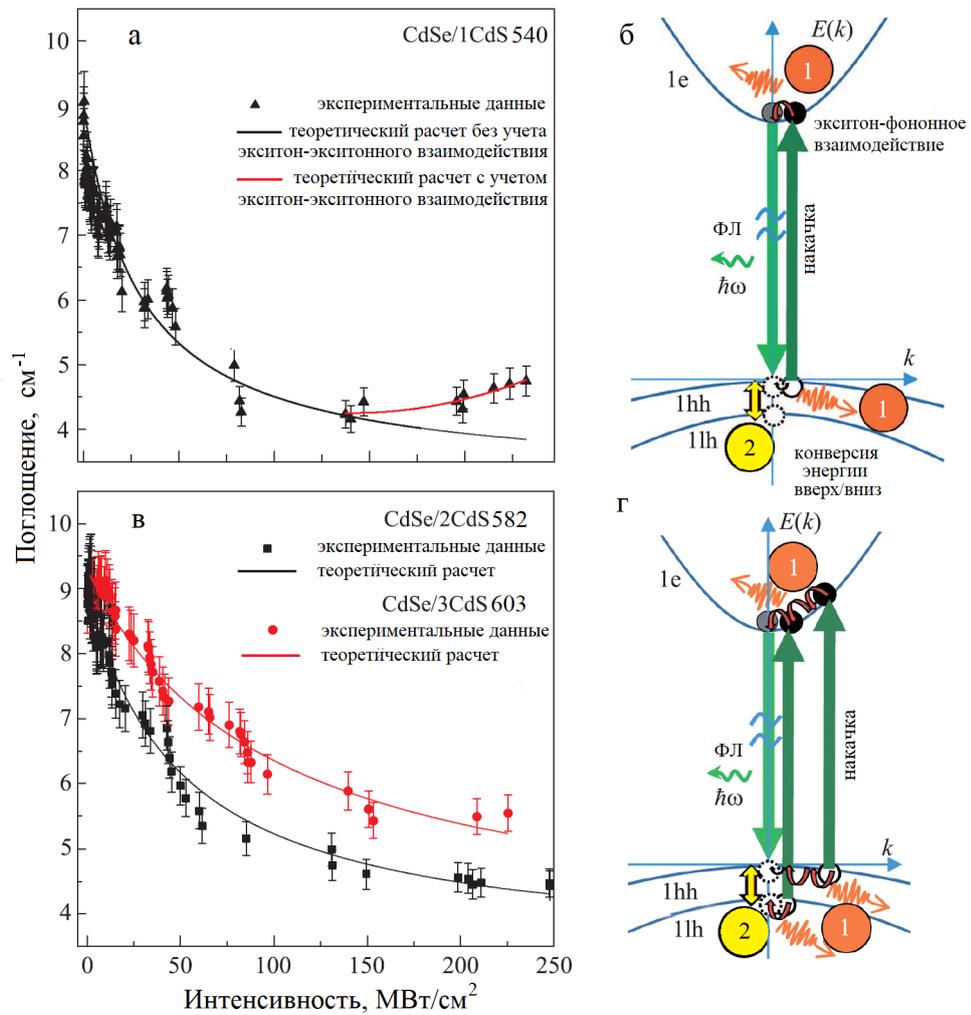


Рис. 4.13. Зависимость поглощения коллоидных растворов нанопластин на длине волны возбуждения ( $\lambda=532$  нм) а) CdSe/1CdS540, в) CdSe/2CdS582 и CdSe/3CdS603. Схемы возбуждения и релаксации экситонов в нанопластинах б) CdSe/1CdS540, г) CdSe/2CdS582 и CdSe/3CdS603.

CdSe/3CdS603 осуществлялось возбуждение в коротковолновый край экситонного перехода  $1_{lh} - 1_e$  (Рисунок 4.13). На Рисунках 4.13б, 4.13г представлены схемы релаксации и возбуждения экситонов в нанопластинах CdSe/1CdS540 и CdSe/2CdS582, соответственно. Релаксация и возбуждение экситонов в нанопластинах CdSe/3CdS603 происходит по той же схеме, что и в нанопластинах CdSe/2CdS. Темно-зеленой и светло-зеленой стрелкой на Рисунках 4.13б, 4.13г обозначены процессы возбуждения нанопластин импульсами второй гармоники лазера и излучательная рекомбинация экситонов, образованных электронами и тяжелыми дырками. Образование экситонов, связанных с легкими и

тяжелыми дырками, происходит за счет поглощения падающих фотонов (Рисунок 4.13б, 4.13г темно-зеленые стрелки) и обменного взаимодействия между экситонными состояниями (Рисунок 4.13б, 4.13г, цифра 2, желтые стрелки). Цифрой 1 на Рисунках 4.13б, 4.13г обозначен процесс дефазировки экситонов (темно-бордовые стрелки), осуществляющийся посредством взаимодействия с акустическими и оптическими фононами (Рисунок 4.13б, 4.13г, оранжевые стрелки). В данном случае под термином дефазировка подразумевается изменение квантовых состояний электрона и дырки, образующих экситон, в фазовом шестимерном пространстве. Релаксация экситонов в состояние с минимальной энергией происходит с субпикосекундными временами [190, 201], что много меньше длительности возбуждающих импульсов. Для данного процесса релаксации возбуждение пикосекундными импульсами носит стационарный характер.

Для определения концентрации экситонов, соответствующей насыщению, вводится параметр насыщения  $N_s$  (плотность или концентрация насыщения) [106]:

$$N_s = \frac{7}{32} \frac{1}{\pi (a_B^{2D})^2}. \quad (4.3)$$

Радиус двумерного экситона в нанопластинах CdSe составляет около 3 нм [202], что примерно в два раза меньше, чем в объемном материале ( $a_B^{3D} = 5,6$  нм) [8]. Для определения вклада эффекта заполнения фазового пространства экситонов в возникновение нелинейного уменьшения поглощения коллоидного раствора нанопластин с увеличением интенсивности возбуждения была проведена оценка среднего числа фотонов падающего излучения, приходящихся на одну нанопластину, и возможного максимального числа экситонов в каждой нанопластине. Предположим, что при насыщении экситоны заполняют всю поверхность пластины. В таком случае максимальное число экситонов в одной нанопластине, ширина которой составляет примерно 25 нм, а длина — 100 нм, может достигать значения:

$$\eta = S_{NPL} N_s \approx 20, \quad (4.4)$$

где  $S_{NPL}$  – площадь поверхности нанопластины.

Интенсивность накачки  $I_s$ , необходимая для достижения плотности насыщения экситонов  $N_s$  в коллоидном растворе нанопластин с концентрацией  $n \approx 10^{15}$  см $^{-3}$ , ограниченного геометрическими размерами лазерного луча  $S_{las}$ , может быть определена следующим выражением [110]:

$$I_s = \frac{\eta \hbar \omega_{pump} n l}{\tau(1 - T_0)}, \quad (4.5)$$

где  $l = 0,1$  см – толщина кюветы,  $T_0 \approx 0,4$  – линейное пропускание коллоидного раствора нанопластин на длине волны возбуждения,  $\tau_{las} \approx 35$  пс – длительность импульса второй гармоника лазера,  $\hbar \omega_{pump}$  – энергия фотона накачки ( $N_{ph} = \frac{W(1-T_0)}{\hbar \omega}$ ) – число фотонов, поглощающихся нанопластинами в коллоидном растворе,  $W = I_S \tau_{las} S_{las}$  – энергия одиночного лазерного импульса,  $N_{NPL} = n S_{las} l$  – количество нанопластин в объеме, ограниченном геометрическими размерами лазерного пучка, проходящего через кювету с коллоидным раствором нанопластин толщиной  $l$ ).

Для анализа нелинейного поглощения лазерных импульсов в случае однофотонного нестационарного возбуждения экситонов в нанопластинах может быть использовано следующее уравнение баланса [93]:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{\alpha_0 I}{\hbar \omega_{pump}} - \frac{N}{\tau_{ex}}, \quad (4.6)$$

где  $I$  – поток фотонов,  $\tau_{ex}$  – время жизни экситона,  $\alpha_0$  – коэффициент линейного поглощения на длине волны возбуждения.

Используя экспериментальные данные о значениях коэффициента поглощения при различных интенсивностях накачки, параметр насыщения может быть найден с помощью выражения [93]:

$$\alpha(N) = \frac{\alpha_0}{1 + N/N_s}. \quad (4.7)$$

Для определения интенсивности насыщения при сравнении экспериментальных данных с результатами расчета может быть использована полуэмпи-

рическая зависимость поглощения [203]:

$$\alpha(I) = \frac{\alpha_0 - \alpha_1}{1 + I/I_s} + \alpha_1, \quad (4.8)$$

где  $\alpha_1$  – коэффициент поглощения при  $I \gg I_s$ . При аппроксимации экспериментальных данных с помощью формулы 4.6 (Рисунок 4.13а, черная линия) была определена интенсивность насыщения  $I_s = 32 \pm 5$  МВт · см<sup>-2</sup>, значение которой совпало со значениями, оцененными по формуле 4.3. Совпадение экспериментальных данных с результатами расчета подтверждает предположение о доминирующей роли эффекта заполнения фазового пространства экситонов в нелинейном уменьшении поглощения коллоидного раствора нанопластин при увеличении интенсивности накачки.

При интенсивности возбуждения более 150 МВт · см<sup>-2</sup> в нанопластинах CdSe/1CdS540 обнаружено увеличение поглощения (Рисунок 4.13а, красная линия). При возбуждении экситонов с плотностью, значительно превышающей  $N_s$ , изменяется время релаксации экситонов. В данном случае отклонение экспериментальных данных от теоретически предсказанной зависимости объяснено увеличением вклада экситон-экситонного взаимодействия [204] или же, другими словами, двух-экситонной Оже-рекомбинацией [202, 205]. Взаимодействие двух экситонов приводит к возникновению электрон-дырочной плазмы и третьего экситонного состояния, энергия которого больше, чем энергия исходных экситонов. Характерное время релаксации экситонов с учетом экситон-экситонного взаимодействия в нанопластинах CdSe составляет около десяти пикосекунд [205], что меньше длительности возбуждающих импульсов второй гармоники лазера. Обнаруженное увеличение поглощения при больших интенсивностях накачки в нанопластинах CdSe/1CdS540 может быть также объяснено передачей энергии «вверх» от низкоэнергетичных тяжелых экситонов к высокоэнергетичным легким экситонам (обозначено цифрой 2 на Рисунке 4.13б). В работах [107, 108] показано, что время взаимодействия между экситонными состояниями составляет десятки пикосекунд, что в данном случае сравнимо с

длительностью возбуждаемых импульсов.

В коллоидных растворах нанопластин CdSe/2CdS582 и CdSe/3CdS603, возбуждаемых резонансным образом и в коротковолновый край экситонного перехода  $1_{lh} - 1_e$ , соответственно, обнаружено уменьшение и насыщение поглощения при умеренных интенсивностях, не превышающих значение  $100 \text{ МВт} \cdot \text{см}^{-2}$ . Показано, что экспериментальные данные хорошо аппроксимируются зависимостью поглощения от интенсивности накачки, рассчитанной по формуле 4.6. С помощью формулы 4.6 для нанопластин CdSe/2CdS582 и CdSe/3CdS603 получены значения интенсивности насыщения  $I_s = 50 \pm 7 \text{ МВт} \cdot \text{см}^{-2}$  и  $I_s = 100 \pm 10 \text{ МВт} \cdot \text{см}^{-2}$ , соответственно.

Значительное отличие полученных величин интенсивностей насыщения нанопластин CdSe/1CdS540, CdSe/2CdS582 и CdSe/3CdS603 объяснено различными режимами возбуждения экситонов. Обнаружено, что значение интенсивности насыщения в коллоидном растворе нанопластин CdSe/2CdS582, резонансно возбуждаемых на длине волны экситонного перехода  $1_{lh} - 1_e$ , больше, чем в растворе нанопластин CdSe/1CdS540, резонансно возбуждаемых на длине волны экситонного перехода  $1_{hh} - 1_e$ , при этом величина модуляции поглощения в нанопластинах CdSe/2CdS582 сравнима с нанопластинами CdSe/1CdS540. Данное явление объяснено тем, что в нанопластинах CdSe/2CdS582 количество экситонных состояний, которые необходимо заполнить, больше, чем в нанопластинах CdSe/1CdS540. В нанопластинах CdSe/2CdS582 возбуждаются как экситоны, связанные с легкими дырками, так и экситоны, связанные с тяжелыми дырками (Рисунок 4.13г, темно-зеленая стрелка), в отличие от нанопластин CdSe/1CdS540, в которых возбуждаются только экситонные состояния, соответствующие переходу  $1_{hh} - 1_e$  (Рисунок 4.13б, темно-зеленая стрелка). Кроме этого, время передачи энергии “вниз” от экситонов, связанных с легкими дырками, к экситонам, связанных с тяжелыми дырками, меньше, чем обратный процесс [108], что также снижает темп заполнения состояний, соответствующих экситонному переходу  $1_{lh} - 1_e$ . Обнаружено, что в нанопластинах CdSe/3CdS603,

возбуждаемых в более высокоэнергетичную, по сравнению с энергией экситонного перехода  $1_{lh} - 1_e$ , область спектра поглощения, значение интенсивности насыщения наибольшее из всех трех образцов нанопластин. Данное явление объяснено уменьшением силы осциллятора экситонного перехода  $1_{lh} - 1_e$  при нерезонансном возбуждении, по сравнению со случаем резонансного возбуждения. Примечательно то, что при интенсивности возбуждения, не превышающей значение  $250 \text{ МВт} \cdot \text{см}^{-2}$ , в нанопластинах CdSe/2CdS582 и CdSe/3CdS603 не было обнаружено увеличения поглощения, как в нанопластинах CdSe/1CdS540. Это объяснено не достаточной интенсивностью возбуждения для достижения концентрации экситонов, при которой существенную роль начинает играть экситон-экситонное взаимодействие.

#### 4.10. Выводы к четвертой главе

1. При нерезонансном однофотонном возбуждении экситонных переходов в область, существенно выше края экситонного поглощения, лазерными импульсами с длительностью 9 нс в нанопластинах CdSe (коллоидный раствор) обнаружено увеличение пропускания на длинах волн, соответствующих переходам носителей заряда из подзон тяжелых  $1_{hh}$  и легких  $1_{lh}$  дырок в зону проводимости  $1_e$  (переход  $1_{hh} - 1_e$  и  $1_{lh} - 1_e$ , соответственно). Обнаружено насыщение переходов  $1_{hh} - 1_e$  и  $1_{lh} - 1_e$  при интенсивностях накачки  $0,7 \text{ МВт} \cdot \text{см}^{-2}$  и  $1,2 \text{ МВт} \cdot \text{см}^{-2}$ , соответственно. Увеличение пропускания на длинах волн экситонных переходов объяснено доминирующим эффектом заполнения фазового пространства экситонов в случае однофотонного возбуждения носителей заряда в двумерных структурах, а также перекачкой энергии между экситонными состояниями. Обнаружено уширение и красный сдвиг фотолюминесценции нанопластин при изменении интенсивности накачки от минимального до максимального значения, что объяснено процессами излучательной рекомбинацией заряженных эк-

СИТОНОВ.

2. При резонансном однофотонном возбуждении экситонных переходов в нанопластинах CdSe с оболочкой CdS (коллоидный раствор) лазерными импульсами с длительностью 11 нс обнаружено увеличение пропускания на длинах волн, соответствующих переходам  $1_{hh} - 1_e$  и  $1_{lh} - 1_e$ . При нерезонансном однофотонном возбуждении в область, выше края экситонного поглощения, обнаружено просветление на длине волны, соответствующей переходу носителей заряда из подзоны дырок, отщепленной за счет спин-орбитального взаимодействия,  $1_{so}$  в зону проводимости  $1_e$  (переход  $1_{so} - 1_e$ ). С ростом интенсивности возбуждения увеличение пропускания на длинах волн экситонных переходов, а также в более коротковолновой области, по сравнению с длиной волны возбуждения (540 нм), объяснено эффектом заполнения фазового пространства экситонов, перекачкой энергии между состояниями и экситон-экситонным взаимодействием с образованием свободных носителей заряда и дальнейшей их каскадной релаксацией по экситонным состояниям.
3. Установлено, что при резонансном однофотонном возбуждении экситонных переходов в нанопластинах CdSe с оболочкой CdS лазерными импульсами с длительностью 11 нс среднее время жизни экситонов составляет около 200 пс при комнатной температуре.
4. При нерезонансном однофотонном возбуждении в край области экситонного поглощения нанопластин CdSe с оболочкой CdS (коллоидный раствор) импульсами второй гармоники лазера (540 нм), работающего в режиме модуляции добротности, обнаружено увеличение пропускания на длине волны экситонного перехода  $1_{hh} - 1_e$  (525 нм). Данные особенности экситонного поглощения объяснены эффектом заполнения фазового пространства, взаимодействием экситонов и фононов, приводящих к эф-

фекту насыщения поглощения. Процесс межзонного поглощения фотона с энергией, меньшей чем энергия, соответствующая переходу носителей заряда из подзоны тяжелых дырок в зону проводимости, протекает с участием оптического продольного фонона. Выявленное отсутствие просветления перехода  $1_{lh} - 1_e$  при возбуждении в край области экситонного поглощения объяснено недостаточным количеством возбужденных тяжелых экситонов для осуществления процесса передачи заметной доли энергии легким экситонам.

5. Установлено, что при одинаковых условия возбуждения (однофотонное возбуждение перехода  $1_{hh} - 1_e$  лазерными импульсами с длительностью 11 нс) изменение поглощения коллоидного раствора нанопластин CdSe с оболочкой ZnS в несколько раз меньше, чем нанопластин CdSe с оболочкой CdS и нанопластин CdSe с оболочкой CdS/ZnS. Малая величина нелинейно-оптического отклика нанопластин CdSe с оболочкой ZnS объяснена наличием значительного количества поверхностных дефектов, возникающих на границе двух материалов. Образование дефектов обусловлено большим рассогласованием постоянных решеток ядра CdSe (сфалерит,  $a=6,077 \text{ \AA}$ ) и оболочки ZnS (сфалерит,  $a=5,345 \text{ \AA}$ ), при сравнительно малой разнице постоянных решеток CdSe и CdS (сфалерит,  $a=5,81 \text{ \AA}$ ).
6. Определены особенности нелинейного поглощения коллоидных растворов нанопластин CdSe с различной толщиной оболочки CdS при нестационарном однофотонном возбуждении экситонных переходов импульсами с длительностью 35 пикосекунд второй гармоники лазера, работающего в режиме пассивной синхронизации мод. Обнаружено увеличение пропускания коллоидных растворов нанопластин на длине волны лазерного возбуждения (532 нм), которое было объяснено эффектом заполнения фазового пространства экситонов. Установлено, что величина интенсивности насыщения поглощения зависит от режима возбуждения экситонных состоя-

ний в системе. Интенсивность насыщения поглощения при резонансном возбуждении экситонного перехода  $1_{hh} - 1_e$  в 1,5 раза меньше, чем при резонансном возбуждении экситонного перехода  $1_{lh} - 1_e$ , и в 3 раза меньше, чем при нерезонансном возбуждении коротковолновой области экситонного перехода  $1_{lh} - 1_e$ .

## Заключение

1. Впервые исследовано совместное влияние и конкуренция эффекта насыщения поглощения и явлений, ответственных за красный сдвиг спектров экситонного поглощения, — зарядо-индуцированного эффекта Штарка и температурного нагрева в квантовых точках CdSe/ZnS (коллоидный раствор) при стационарном однофотонном возбуждении основного экситонного перехода. Показано, что штарковский сдвиг экситонного спектра не приводит к существенному изменению поглощения в квантовых точках, возбуждаемых на частоте основного экситонного перехода, в то время как в квантовых точках, возбуждаемых с отстройкой от частоты основного экситонного перехода (энергия возбуждающих лазерных импульсов меньше, чем энергия возбуждения основного экситонного перехода), может приводить к росту поглощения. Установлено, что температурный сдвиг спектров поглощения коллоидного раствора квантовых точек составил 0,05 нм при расчете на 1 °С.
2. Установлено, что при стационарном однофотонном возбуждении основного экситонного перехода в квантовых точках CdSe (коллоидный раствор) лазерными импульсами с длительностью 11 нс в пределах линии однородного уширения основной вклад в нелинейное поглощение вносит подансамбль нанокристаллов наибольшей концентрации. Обнаружен синий сдвиг экситонных спектров квантовых точек CdSe, величина которого составила 27 мэВ в измеренном диапазоне интенсивностей от 0,2 МВт·см<sup>-2</sup> до 9 МВт·см<sup>-2</sup>. Коротковолновый сдвиг спектров поглощения обусловлен сильным экситон-фононным взаимодействием.
3. Выявлено, что в квантовых точках CdSe с малой степенью легирования медью (отношение числа атомов меди к числу атомов кадмия в одной квантовой точке меньше  $N_{Cu}/N_{Cd} < 0,5\%$ ) интенсивность экситонной фо-

толюминесценции линейно зависит от мощности возбуждения, а интенсивность примесной фотолюминесценции при резонансном и нерезонансном однофотонном возбуждении основного экситонного перехода достигает насыщения при мощности возбуждения  $0,3 \text{ кВт} \cdot \text{см}^{-2}$  и  $0,8 \text{ кВт} \cdot \text{см}^{-2}$ , соответственно. Обнаружено, что поглощение насыщается с увеличением интенсивности накачки, в то время как интенсивность экситонной фотолюминесценции линейно растет с увеличением мощности возбуждения. Данное явление объяснено процессом поглощения с участием фононов, что подтверждается наличием красного сдвига и уширения линии экситонной фотолюминесценции.

4. Обнаружено тушение примесной фотолюминесценции в квантовых точках CdSe с большой степенью легирования медью (отношение числа атомов меди к числу атомов кадмия в одной квантовой точке больше  $N_{Cu}/N_{Cd} > 0,5\%$ ), которое объяснено увеличением вероятности безызлучательных процессов релаксации возбужденных экситонов. Показано, что быстрый захват носителей заряда на уровни, образованные ионами меди, по-видимому, приводит к созданию наведенного электрического поля, которое снимает запрет с экситонного перехода  $2S_{h3/2} - 1S_e$  в квантовых точках.
5. Обнаружено увеличение пропускания на длинах волн различных экситонных переходов в коллоидных растворах однофазных (без оболочки) нанопластин CdSe и нанопластин CdSe с оболочкой CdS, ZnS и CdS/ZnS при стационарном однофотонном резонансном возбуждении экситонных переходов. Выявленные особенности нелинейного изменения пропускания в области экситонных переходов объяснены эффектом заполнения фазового пространства экситонов, перераспределением энергии между экситонными состояниями и поглощением на возбужденных носителях заряда с заполненных подзон легких и тяжелых дырок с последующей быстрой пикосекундной релаксацией через глубокие непрерывные дырочные состоя-

ния в квази-двумерной структуре.

6. При нерезонансном однофотонном возбуждении экситонов в нанопластинах CdSe (коллоидный раствор) лазерными импульсами с длительностью 9 нс и энергией, превышающей энергии экситонных переходов, связанных с тяжелыми и легкими дырками, обнаружен длинноволновый сдвиг и уширение спектров фотолюминесценции при изменении накачки в изменении интенсивности накачки от  $0,05 \text{ МВт} \cdot \text{см}^{-2}$  до  $2,5 \text{ МВт} \cdot \text{см}^{-2}$ . Обнаруженные особенности спектров фотолюминесценции могут быть объяснены возможной излучательной рекомбинации трионов (заряженных экситонов) в нанопластинах CdSe.
7. Выявлено, что при нерезонансном однофотонном возбуждении в край области экситонного поглощения нанопластин CdSe с оболочкой CdS (коллоидный раствор) лазерными импульсами с длительностью 11 нс экситон-фотонное взаимодействие играет ключевую роль в процессах межзонного поглощения. Обнаружено насыщение поглощения на длине волны перехода  $1_{hh} - 1_e$  за счет эффекта заполнения фазового пространства экситонов.
8. Установлено, что при стационарном однофотонном возбуждении экситонных переходов лазерными импульсами с длительностью 11 нс величина модуляции поглощения в нанопластинах CdSe с однокомпонентной оболочкой ZnS в несколько раз меньше, чем с оболочкой CdS и CdS/ZnS, за счет различного количества дефектов, возникающих на границе материала ядра и оболочки.
9. Определены особенности нелинейного поглощения коллоидных растворов нанопластин CdSe с оболочкой CdS при однофотонном нестационарном возбуждении экситонов импульсами с длительностью 35 пикосекунд импульсами второй гармоники лазера, работающего в режиме синхронизации мод. Обнаружено насыщение поглощения на длине волны лазерно-

го возбуждения, которое было объяснено эффектом заполнения фазового пространства экситонов. Отличие величин интенсивностей насыщения нанопластин CdSe с различной толщиной оболочки CdS объяснено особенностями возбуждения и релаксации экситонов. Увеличение поглощения в случае интенсивности возбуждения, существенно превышающей интенсивность насыщения, объяснено процессами экситон-экситонного взаимодействия и обмена энергией между экситонами, связанными с тяжелыми и легкими дырками.

## Список литературы

1. *Екимов А., Онущенко А., Цехомский В.* Экситонное поглощение кристаллами сусл в стеклообразной матрице // *Физика и химия стекла.* — 1980. — Т. 6, № 4. — С. 511–512.
2. *Эфрос А. Л., Эфрос А. Л.* Межзонное поглощение света в полупроводниковом шаре // *ФТП.* — 1982. — Т. 16, № 7. — С. 1209.
3. *Matijević E., Murphy W. D.* Preparation and properties of monodispersed spherical colloidal particles of cadmium sulfide // *Journal of Colloid and Interface Science.* — 1982. — Vol. 86, no. 2. — P. 476–484.
4. *Wilhelmy D. M., Matijević E.* Preparation and properties of monodispersed spherical-colloidal particles of zinc sulphide // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases.* — 1984. — Vol. 80, no. 3. — P. 563–570.
5. *Ithurria S., Dubertret B.* Quasi 2d colloidal cdse platelets with thicknesses controlled at the atomic level // *Journal of the American Chemical Society.* — 2008. — Vol. 130, no. 49. — P. 16504–16505.
6. Colloidal nanoplatelets with two-dimensional electronic structure / S Ithurria, MD Tessier, B Mahler et al. // *Nature materials.* — 2011. — Vol. 10, no. 12. — P. 936–941.
7. *Sokolikova M., Vasiliev R., Gaskov A.* Synthesis of quasi-two-dimensional colloidal cadmium selenide nanoparticles and formation of sulfide monolayer on their surfaces // *Russian Journal of Inorganic Chemistry.* — 2014. — Vol. 59, no. 5. — P. 413–418.
8. Absorption and intensity-dependent photoluminescence measurements on cdse quantum dots: assignment of the first electronic transitions / Alexey I Eкимov, F Hache, MC& al Schanne-Klein et al. // *JOSA B.* — 1993. — Vol. 10, no. 1. — P. 100–107.
9. Determination of the exciton binding energy in cdse quantum dots /

- Robert W Meulenberg, Jonathan RI Lee, Abraham Wolcott et al. // *ACS nano*. — 2009. — Vol. 3, no. 2. — P. 325–330.
10. Electron and hole relaxation pathways in semiconductor quantum dots / Victor I Klimov, DW McBranch, CA Leatherdale, MG Bawendi // *Physical Review B*. — 1999. — Vol. 60, no. 19. — P. 13740.
  11. *Klimov V. I.* Optical nonlinearities and ultrafast carrier dynamics in semiconductor nanocrystals // *Physical Review B*. — 2000. — Vol. 104, no. 26. — P. 6112.
  12. Experimental determination of the extinction coefficient of cdte, cdse, and cds nanocrystals / W William Yu, Lianhua Qu, Wenzhuo Guo, Xiaogang Peng // *Chemistry of Materials*. — 2003. — Vol. 15, no. 14. — P. 2854–2860.
  13. *Weibuch C., Vinter B.* Quantum semiconductor structures: fundamentals and applications. — 1991.
  14. Exciton binding energy in quantum wells / G Bastard, EE Mendez, LL Chang, L Esaki // *Physical Review B*. — 1982. — Vol. 26, no. 4. — P. 1974.
  15. Electronic structure and exciton–phonon interaction in two-dimensional colloidal cdse nanosheets / Alexander W Achtstein, Andrei Schliwa, Anatol Prudnikau et al. // *Nano letters*. — 2012. — Vol. 12, no. 6. — P. 3151–3157.
  16. Tight-binding calculations of image-charge effects in colloidal nanoscale platelets of cdse / Ramzi Benchamekh, Nikolay A Gippius, Jacky Even et al. // *Physical Review B*. — 2014. — Vol. 89, no. 3. — P. 035307.
  17. Low-temperature exciton trapping on interface defects in semiconductor quantum wells / Gerald Bastard, C Delalande, MH Meynadier et al. // *Physical Review B*. — 1984. — Vol. 29, no. 12. — P. 7042.
  18. Recombination dynamics of band edge excitons in quasi-two-dimensional cdse nanoplatelets / Louis Biadala, Feng Liu, Mickael D Tessier et al. // *Nano letters*. — 2014. — Vol. 14, no. 3. — P. 1134–1139.
  19. Linewidth dependence of radiative exciton lifetimes in quantum wells /

- J Feldmann, G Peter, EO Göbel et al. // *Physical review letters*. — 1987. — Vol. 59, no. 20. — P. 2337.
20. Плотность поверхностных состояний в коллоидных нанопластинах cdse / АВ Кацаба, ВВ Федянин, СА Амброзевич и др. // *Физика и техника полупроводников*. — 2015. — Т. 49, № 10. — С. 1367.
21. *Efros A. L., Rosen M.* The electronic structure of semiconductor nanocrystals // *Annual Review of Materials Science*. — 2000. — Vol. 30, no. 1. — P. 475–521.
22. Optical characterization of cdse nanocrystals / Cheng-yuan Chen, Jia-Ren Lee, Chi-Ta Chia et al. // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. — 2008. — Vol. 69, no. 2-3. — P. 629–632.
23. Band gap variation of size-and shape-controlled colloidal cdse quantum rods / Liang-shi Li, Jiangtao Hu, Weidong Yang, A Paul Alivisatos // *Nano Letters*. — 2001. — Vol. 1, no. 7. — P. 349–351.
24. Size-dependent tunneling and optical spectroscopy of cdse quantum rods / David Katz, Tommer Wizansky, Oded Millo et al. // *Physical review letters*. — 2002. — Vol. 89, no. 8. — P. 086801.
25. *Li J.* Shape effects on electronic states of nanocrystals // *Nano letters*. — 2003. — Vol. 3, no. 10. — P. 1357–1363.
26. Controlled growth of tetrapod-branched inorganic nanocrystals / Liberato Manna, Delia J Milliron, Andreas Meisel et al. // *Nature materials*. — 2003. — Vol. 2, no. 6. — P. 382–385.
27. Cdse nano-tetrapods: controllable synthesis, structure analysis, and electronic and optical properties / Qi Pang, Lijuan Zhao, Yuan Cai et al. // *Chemistry of materials*. — 2005. — Vol. 17, no. 21. — P. 5263–5267.
28. *Рытова Н.* Кулоновское взаимодействие электронов в тонкой пленке // *Доклады Академии Наук*. — 1965. — Т. 163(5). — С. 1118–1120.
29. *Келдыш Л.* Кулоновское взаимодействие в тонких пленках полупроводников и полуметаллов // *Письма в ЖЭТФ*. — 1979. — Т. 29, № 11. —

- C. 716–719.
30. Rodina A., Efros A. L. Effect of dielectric confinement on optical properties of colloidal nanostructures // *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. — 2016. — Vol. 122, no. 3. — P. 554–566.
  31. Dielectrically enhanced excitons in semiconductor-insulator quantum wires: Theory and experiment / Egor A Muljarov, EA Zhukov, VS Dneprovskii, Yasuaki Masumoto // *Physical Review B*. — 2000. — Vol. 62, no. 11. — P. 7420.
  32. Shabaev A., Efros A. L. 1d exciton spectroscopy of semiconductor nanorods // *Nano letters*. — 2004. — Vol. 4, no. 10. — P. 1821–1825.
  33. Electronic states and optical properties of pbse nanorods and nanowires / AC Bartnik, Al L Efros, W-K Koh et al. // *Physical Review B*. — 2010. — Vol. 82, no. 19. — P. 195313.
  34. Kim J., Wong C. Y., Scholes G. D. Exciton fine structure and spin relaxation in semiconductor colloidal quantum dots // *Accounts of chemical research*. — 2009. — Vol. 42, no. 8. — P. 1037–1046.
  35. Multiple temperature regimes of radiative decay in cdse nanocrystal quantum dots: Intrinsic limits to the dark-exciton lifetime / SA Crooker, T Barrick, JA Hollingsworth, VI Klimov // *Applied Physics Letters*. — 2003. — Vol. 82, no. 17. — P. 2793–2795.
  36. Rodina A. V., Efros A. L. Radiative recombination from dark excitons in nanocrystals: Activation mechanisms and polarization properties // *Physical Review B*. — 2016. — Vol. 93, no. 15. — P. 155427.
  37. Observation of the “dark exciton” in cdse quantum dots / Manoj Nirmal, David J Norris, Masaru Kuno et al. // *Physical review letters*. — 1995. — Vol. 75, no. 20. — P. 3728.
  38. The band edge luminescence of surface modified cdse nanocrystallites: Probing the luminescing state / Masaru Kuno, Jong-Keuk Lee, Bashir O Dabousi et al. // *The Journal of Chemical Physics*. — 1997. — Vol. 106, no. 23. — P. 9869–9882.

39. Nonexponential “blinking” kinetics of single cdse quantum dots: A universal power law behavior / Masaru Kuno, David P Fromm, Hendrik F Hamann et al. // *The journal of chemical physics*. — 2000. — Vol. 112, no. 7. — P. 3117–3120.
40. *Stefani F. D., Hoogenboom J. P., Barkai E.* Beyond quantum jumps: blinking nanoscale light emitters // *Phys. Today*. — 2009. — Vol. 62, no. 2. — P. 34–39.
41. Addressing the exciton fine structure in colloidal nanocrystals: the case of cdse nanoplatelets / Elena V Shornikova, Louis Biadala, Dmitri R Yakovlev et al. // *Nanoscale*. — 2018. — Vol. 10, no. 2. — P. 646–656.
42. Spectroscopy of single cdse nanoplatelets / Mickaël D Tessier, Clémentine Javaux, Ivan Maksimovic et al. // *ACS nano*. — 2012. — Vol. 6, no. 8. — P. 6751–6758.
43. *Murray C., Norris D. J., Bawendi M. G.* Synthesis and characterization of nearly monodisperse cde (e= sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites // *Journal of the American Chemical Society*. — 1993. — Vol. 115, no. 19. — P. 8706–8715.
44. Synthesis of cadmium arsenide quantum dots luminescent in the infrared / Daniel K Harris, Peter M Allen, Hee-Sun Han et al. // *Journal of the American Chemical Society*. — 2011. — Vol. 133, no. 13. — P. 4676–4679.
45. *Allen P. M., Bawendi M. G.* Ternary i- iii- vi quantum dots luminescent in the red to near-infrared // *Journal of the American Chemical Society*. — 2008. — Vol. 130, no. 29. — P. 9240–9241.
46. *Hines M. A., Scholes G. D.* Colloidal pbs nanocrystals with size-tunable near-infrared emission: observation of post-synthesis self-narrowing of the particle size distribution // *Advanced Materials*. — 2003. — Vol. 15, no. 21. — P. 1844–1849.
47. *Pokrant S., Whaley K. B.* Tight-binding studies of surface effects on electronic structure of cdse nanocrystals: the role of organic ligands, surface re-

- construction, and inorganic capping shells // *The European Physical Journal D-Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics*. — 1999. — Vol. 6, no. 2. — P. 255–267.
48. Utilizing self-exchange to address the binding of carboxylic acid ligands to cdse quantum dots / Bernd Fritzing, Richard K Capek, Karel Lambert et al. // *Journal of the American Chemical Society*. — 2010. — Vol. 132, no. 29. — P. 10195–10201.
  49. *Hines M. A., Guyot-Sionnest P.* Synthesis and characterization of strongly luminescing zns-capped cdse nanocrystals // *The Journal of Physical Chemistry*. — 1996. — Vol. 100, no. 2. — P. 468–471.
  50. *Norris D. J., Efros A. L., Erwin S. C.* Doped nanocrystals // *Science*. — 2008. — Vol. 319, no. 5871. — P. 1776–1779.
  51. Spectroscopic and device aspects of nanocrystal quantum dots / Jeffrey M Pietryga, Young-Shin Park, Jaehoon Lim et al. // *Chemical reviews*. — 2016. — Vol. 116, no. 18. — P. 10513–10622.
  52. *Wei S.-H., Zunger A.* Predicted band-gap pressure coefficients of all diamond and zinc-blende semiconductors: Chemical trends // *Physical Review B*. — 1999. — Vol. 60, no. 8. — P. 5404.
  53. *Smith A. M., Mohs A. M., Nie S.* Tuning the optical and electronic properties of colloidal nanocrystals by lattice strain // *Nature nanotechnology*. — 2009. — Vol. 4, no. 1. — P. 56.
  54. Effect of quantum and dielectric confinement on the exciton- exciton interaction energy in type ii core/shell semiconductor nanocrystals / Andrei Piryatinski, Sergei A Ivanov, Sergei Tretiak, Victor I Klimov // *Nano letters*. — 2007. — Vol. 7, no. 1. — P. 108–115.
  55. *Reiss P., Protiere M., Li L.* Core/shell semiconductor nanocrystals // *small*. — 2009. — Vol. 5, no. 2. — P. 154–168.
  56. (cdse) zns core- shell quantum dots: synthesis and characterization of a size series of highly luminescent nanocrystallites / Bashir O Dabbousi,

- Javier Rodriguez-Viejo, Frederic V Mikulec et al. // *The Journal of Physical Chemistry B*. — 1997. — Vol. 101, no. 46. — P. 9463–9475.
57. Inverted core/shell nanocrystals continuously tunable between type-i and type-ii localization regimes / LP Balet, SA Ivanov, A Piryatinski et al. // *Nano Letters*. — 2004. — Vol. 4, no. 8. — P. 1485–1488.
58. Absorption cross sections and auger recombination lifetimes in inverted core-shell nanocrystals: Implications for lasing performance / J Nanda, SA Ivanov, H Htoon et al. // *Journal of applied physics*. — 2006. — Vol. 99, no. 3. — P. 034309.
59. Light amplification using inverted core/shell nanocrystals: towards lasing in the single-exciton regime / Sergei A Ivanov, Jagjit Nanda, Andrei Piryatinski et al. // *The Journal of Physical Chemistry B*. — 2004. — Vol. 108, no. 30. — P. 10625–10630.
60. ZnTe/znse (core/shell) type-ii quantum dots: their optical and photovoltaic properties / Jiwon Bang, Juwon Park, Ji Hwang Lee et al. // *Chemistry of Materials*. — 2010. — Vol. 22, no. 1. — P. 233–240.
61. Wavefunction engineering: From quantum wells to near-infrared type-ii colloidal quantum dots synthesized by layer-by-layer colloidal epitaxy / J Jack Li, James M Tsay, Xavier Michalet, Shimon Weiss // *Chemical physics*. — 2005. — Vol. 318, no. 1-2. — P. 82–90.
62. Oron D., Kazes M., Banin U. Multiexcitons in type-ii colloidal semiconductor quantum dots // *Physical Review B*. — 2007. — Vol. 75, no. 3. — P. 035330.
63. Epitaxial growth of highly luminescent cdse/cds core/shell nanocrystals with photostability and electronic accessibility / Xiaogang Peng, Michael C Schlamp, Andreas V Kadavanich, A Paul Alivisatos // *Journal of the American Chemical Society*. — 1997. — Vol. 119, no. 30. — P. 7019–7029.
64. Heavily doped semiconductor nanocrystal quantum dots / David Mocatta, Guy Cohen, Jonathan Schattner et al. // *Science*. — 2011. — Vol. 332, no. 6025. — P. 77–81.

65. Doping semiconductor nanocrystals / Steven C Erwin, Lijun Zu, Michael I Haftel et al. // *Nature*. — 2005. — Vol. 436, no. 7047. — P. 91–94.
66. Archer P. I., Santangelo S. A., Gamelin D. R. Inorganic cluster syntheses of  $\text{tm}^{2+}$ -doped quantum dots (cdse, cds, cdse/cds): physical property dependence on dopant locale // *Journal of the American Chemical Society*. — 2007. — Vol. 129, no. 31. — P. 9808–9818.
67. Magnetic quantum dots: synthesis, spectroscopy, and magnetism of  $\text{co}^{2+}$ - and  $\text{ni}^{2+}$ -doped zno nanocrystals / Dana A Schwartz, Nick S Norberg, Quyen P Nguyen et al. // *Journal of the American Chemical Society*. — 2003. — Vol. 125, no. 43. — P. 13205–13218.
68. Exciton storage by  $\text{mn}^{2+}$  in colloidal  $\text{mn}^{2+}$ -doped cdse quantum dots / Rémi Beaulac, Paul I Archer, Jos van Rijssel et al. // *Nano letters*. — 2008. — Vol. 8, no. 9. — P. 2949–2953.
69. An alternative of cdse nanocrystal emitters: pure and tunable impurity emissions in znse nanocrystals / Narayan Pradhan, David Goorskey, Jason Thessing, Xiaogang Peng // *Journal of the American Chemical Society*. — 2005. — Vol. 127, no. 50. — P. 17586–17587.
70. Agcl-doped cdse quantum dots with near-ir photoluminescence / Pavel A Kotin, Sergey S Bubenov, Natalia E Mordvinova, Sergey G Dorofeev // *Beilstein journal of nanotechnology*. — 2017. — Vol. 8, no. 1. — P. 1156–1166.
71. In situ observation of heterogeneous growth of cdse quantum dots: Effect of indium doping on the growth kinetics / Christopher Tuinenga, Jacek Jasiniski, Takeo Iwamoto, Viktor Chikan // *Acs Nano*. — 2008. — Vol. 2, no. 7. — P. 1411–1421.
72. Zhang S., Wei S.-H., Zunger A. A phenomenological model for systematization and prediction of doping limits in ii–vi and i–iii–vi 2 compounds // *Journal of Applied Physics*. — 1998. — Vol. 83, no. 6. — P. 3192–3196.

73. *Robinson A. L., Bube R. H.* Photoelectronic properties of defects in cdse single crystals // *Journal of Applied Physics*. — 1971. — Vol. 42, no. 13. — P. 5280–5295.
74. Copper centers in cdse / IE Türe, M Claybourn, AW Brinkman, J Woods // *Journal of applied physics*. — 1986. — Vol. 60, no. 5. — P. 1670–1675.
75. Nature of luminescence transitions in zns crvstals / Shigeo Shionoya, Takao Koda, Koh Era, Hiroko Fujiwara // *Journal of the Physical Society of Japan*. — 1964. — Vol. 19, no. 7. — P. 1157–1167.
76. Copper-doped inverted core/shell nanocrystals with “permanent” optically active holes / Ranjani Viswanatha, Sergio Brovelli, Anshu Pandey et al. // *Nano letters*. — 2011. — Vol. 11, no. 11. — P. 4753–4758.
77. Photoluminescence blinking and reversible electron trapping in copper-doped cdse nanocrystals / Patrick J Whitham, Kathryn E Knowles, Philip J Reid, Daniel R Gamelin // *Nano letters*. — 2015. — Vol. 15, no. 6. — P. 4045–4051.
78. *Srivastava B. B., Jana S., Pradhan N.* Doping cu in semiconductor nanocrystals: some old and some new physical insights // *Journal of the American Chemical Society*. — 2011. — Vol. 133, no. 4. — P. 1007–1015.
79. *Xie R., Peng X.* Synthesis of cu-doped inp nanocrystals (d-dots) with znse diffusion barrier as efficient and color-tunable nir emitters // *Journal of the American Chemical Society*. — 2009. — Vol. 131, no. 30. — P. 10645–10651.
80. *Grandhi G. K., Tomar R., Viswanatha R.* Study of surface and bulk electronic structure of ii–vi semiconductor nanocrystals using cu as a nanosensor // *ACS nano*. — 2012. — Vol. 6, no. 11. — P. 9751–9763.
81. *Zhang J., Zhang X., Zhang J.* Size-dependent time-resolved photoluminescence of colloidal cdse nanocrystals // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2009. — Vol. 113, no. 22. — P. 9512–9515.
82. Preparation of copper-doped cdse nanocrystals / PN Tananaev, SG Dorofeev, RB Vasil’ev, TA Kuznetsova // *Inorganic Materials*. — 2009. — Vol. 45, no. 4. — P. 347–351.

83. Luminescence properties of cdse quantum crystallites: Resonance between interior and surface localized states / Mounji G Bawendi, PJ Carroll, William L Wilson, LE Brus // *The Journal of Chemical Physics*. — 1992. — Vol. 96, no. 2. — P. 946–954.
84. *Stouwdam J. W., Janssen R. A.* Electroluminescent cu-doped cds quantum dots // *Advanced Materials*. — 2009. — Vol. 21, no. 28. — P. 2916–2920.
85. *Isarov A. V., Chrysochoos J.* Optical and photochemical properties of non-stoichiometric cadmium sulfide nanoparticles: surface modification with copper (ii) ions // *Langmuir*. — 1997. — Vol. 13, no. 12. — P. 3142–3149.
86. Structure-dependent photophysical properties of singlet and triplet metal-to-ligand charge transfer states in copper (i) bis (diimine) compounds / Zainul Abedin Siddique, Yuichi Yamamoto, Takeshi Ohno, Koichi Nozaki // *Inorganic chemistry*. — 2003. — Vol. 42, no. 20. — P. 6366–6378.
87. Spectroscopy of colloidal semiconductor core/shell nanoplatelets with high quantum yield / MD Tessier, B Mahler, B Nadal et al. // *Nano letters*. — 2013. — Vol. 13, no. 7. — P. 3321–3328.
88. Core/shell colloidal semiconductor nanoplatelets / Benoit Mahler, Brice Nadal, Cecile Bouet et al. // *Journal of the American Chemical Society*. — 2012. — Vol. 134, no. 45. — P. 18591–18598.
89. Ultrathin cdse/cds and cdse/zns core-shell nanoplatelets: The impact of the shell material on the structure and optical properties / BM Saidzhonov, VF Kozlovsky, VB Zaytsev, RB Vasiliev // *Journal of Luminescence*. — 2019. — Vol. 209. — P. 170–178.
90. Electronic structure robustness and design rules for 2d colloidal heterostructures / Audrey Chu, Clément Livache, Sandrine Ithurria, Emmanuel Lhuillier // *Journal of Applied Physics*. — 2018. — Vol. 123, no. 3. — P. 035701.
91. Electronic structure of cdse-zns 2d nanoplatelets / Hervé Cruguel, Clément Livache, Bertille Martinez et al. // *Applied Physics Letters*. — 2017. — Vol. 110, no. 15. — P. 152103.

92. Efficient exciton concentrators built from colloidal core/crown cdse/cds semiconductor nanoplatelets / Mickaël D Tessier, Piernicola Spinicelli, Dorian Dupont et al. // *Nano letters*. — 2014. — Vol. 14, no. 1. — P. 207–213.
93. *Khitrova G., Peyghambarian N., Gibbs H. M.* Nonlinear Photonics. — Springer-Verlag, 1990.
94. *Naoe K., Zimin L. G., Masumoto Y.* Persistent spectral hole burning in semiconductor nanocrystals // *Physical Review B*. — 1994. — Vol. 50, no. 24. — P. 18200.
95. *Ekimov A. I., Onushchenko A. A.* Quantum size effect in three-dimensional microscopic semiconductor crystals // *Jetp Lett.* — 1981. — Vol. 34, no. 6. — P. 345–349.
96. Stark effect in semiconductor quantum dots / SI Pokutnyi, L Jacak, J Misiewicz et al. // *Journal of applied physics*. — 2004. — Vol. 96, no. 2. — P. 1115–1119.
97. *Colvin V., Alivisatos A.* Cdse nanocrystals with a dipole moment in the first excited state // *The Journal of chemical physics*. — 1992. — Vol. 97, no. 1. — P. 730–733.
98. *Hache F., Ricard D., Flytzanis C.* Quantum-confined stark effect in very small semiconductor crystallites // *Applied physics letters*. — 1989. — Vol. 55, no. 15. — P. 1504–1506.
99. Stark effect and polarizability in a single cdse/zns quantum dot / J Seufert, M Obert, M Scheibner et al. // *Applied Physics Letters*. — 2001. — Vol. 79, no. 7. — P. 1033–1035.
100. *Kruchinin S. Y., Fedorov A.* Spectroscopy of persistent hole burning in the quantum dot-matrix system: Quantum-confined stark effect and electroabsorption // *Physics of the Solid State*. — 2007. — Vol. 49, no. 5. — P. 968–975.
101. *Norris D. J., Bawendi M.* Structure in the lowest absorption feature of cdse quantum dots // *The Journal of chemical physics*. — 1995. — Vol. 103, no. 13. — P. 5260–5268.

102. Особенности нелинейного поглощения коллоидных растворов квантовых точек cdse/zns при стационарном однофотонном возбуждении экситонов / АМ Смирнов, АД Голинская, КВ Ежова и др. // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. — 2017. — Т. 152, № 5. — С. 1046–1052.
103. Confinement-induced valence-band mixing in cds quantum dots observed by two-photon spectroscopy / KI Kang, BP McGinnis, YZ Hu et al. // *Physical Review B*. — 1992. — Vol. 45, no. 7. — P. 3465.
104. Babkova-Plastun I., Derbov V. Asymmetry of transmission spectra due to saturation-induced self-action of light beams // *Optics communications*. — 1992. — Vol. 94, no. 1-3. — P. 119–121.
105. Observation of continuous-wave on-resonance “self-focusing” / K Tai, HM Gibbs, MC Rushford et al. // *Optics letters*. — 1984. — Vol. 9, no. 6. — P. 243–245.
106. Schmitt-Rink S., Chemla D., Miller D. Theory of transient excitonic optical nonlinearities in semiconductor quantum-well structures // *Physical Review B*. — 1985. — Vol. 32, no. 10. — P. 6601.
107. Resonant and nonresonant nonlinear absorption in colloidal core/shell semiconductor nanoplatelets / AM Smirnov, AD Golinskaya, DV Przhiyalkovskii et al. // *Semiconductors*. — 2018. — Vol. 52, no. 14. — P. 1798–1800.
108. Heavy-hole and light-hole excitons in nonlinear absorption spectra of colloidal nanoplatelets / AM Smirnov, VN Mantsevich, DS Smirnov et al. // *Solid State Communications*. — 2019. — Vol. 299. — P. 113651.
109. Chemla D. S., Miller D. A. Room-temperature excitonic nonlinear-optical effects in semiconductor quantum-well structures // *JOSA B*. — 1985. — Vol. 2, no. 7. — P. 1155–1173.
110. Насыщение поглощения экситонов в нанопластинках cdse/cds при их нестационарном возбуждении / А.М. Смирнов, А. Д. Голинская, Е.В. Жаркова и др. // *Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики*. — 2019. — Т. 109, № 7. — С. 466–472.

111. Two photon absorption in ii–vi semiconductors: The influence of dimensionality and size / Riccardo Scott, Alexander W Achtstein, Anatol Prudnikau et al. // *Nano letters*. — 2015. — Vol. 15, no. 8. — P. 4985–4992.
112. Directed two-photon absorption in cdse nanoplatelets revealed by k-space spectroscopy / Jan Heckmann, Riccardo Scott, Anatol V Prudnikau et al. // *Nano letters*. — 2017. — Vol. 17, no. 10. — P. 6321–6329.
113. Нелинейно-оптический отклик нанокристаллов cdse планарной и сферической геометрии / АС Селюков, АА Исаев, АГ Витухновский и др. // *Физика и техника полупроводников*. — 2016. — Т. 50, № 7. — С. 963–966.
114. Optical properties of heterostructures with ingaas-gaas quantum clusters / NN Ledentsov, VM Ustinov, A Yu Egorov et al. // *Semiconductors*. — 1994. — Vol. 28, no. 8. — P. 832–834.
115. Low threshold, large t/sub o/injection laser emission from (inga) as quantum dots / N Kirstaedter, NN Ledentsov, M Grundmann et al. // *Electronics Letters*. — 1994. — Vol. 30, no. 17. — P. 1416–1417.
116. Optical gain and high quantum efficiency of matrix-free, closely packed cdse quantum dots / F Gindele, R Westphäling, U Woggon et al. // *Applied physics letters*. — 1997. — Vol. 71, no. 15. — P. 2181–2183.
117. Red, green and blue lasing enabled by single-exciton gain in colloidal quantum dot films / Cuong Dang, Joonhee Lee, Craig Breen et al. // *Nature nanotechnology*. — 2012. — Vol. 7, no. 5. — P. 335.
118. Single-mode tunable laser emission in the single-exciton regime from colloidal nanocrystals / Christos Grivas, Chunyong Li, Peristera Andreakou et al. // *Nature communications*. — 2013. — Vol. 4, no. 1. — P. 1–9.
119. Random lasing with systematic threshold behavior in films of cdse/cds core/thick-shell colloidal quantum dots / Claudia Gollner, Johannes Ziegler, Loredana Protesescu et al. // *ACS nano*. — 2015. — Vol. 9, no. 10. — P. 9792–9801.
120. Lasing from colloidal inp/zns quantum dots / Shuai Gao, Chunfeng Zhang,

- Yanjun Liu et al. // *Optics express*. — 2011. — Vol. 19, no. 6. — P. 5528–5535.
121. Klimov V. I. Mechanisms for photogeneration and recombination of multiexcitons in semiconductor nanocrystals: Implications for lasing and solar energy conversion // *Journal of Physical Chemistry B*. — 2006. — Vol. 110, no. 34. — P. 16827–16845.
122. Single-exciton optical gain in semiconductor nanocrystals / Victor I Klimov, Sergei A Ivanov, Jagjit Nanda et al. // *Nature*. — 2007. — Vol. 447, no. 7143. — P. 441–446.
123. Preparation of highly luminescent nanocrystals and their application to light-emitting diodes / Jungeun Lim, Shinae Jun, Eunjoo Jang et al. // *Advanced Materials*. — 2007. — Vol. 19, no. 15. — P. 1927–1932.
124. Synthesis and characterization of highly luminescent cdse- core cds/zno. 5cd0. 5s/zns multishell nanocrystals / Renguo Xie, Ute Kolb, Jixue Li et al. // *Journal of the American Chemical Society*. — 2005. — Vol. 127, no. 20. — P. 7480–7488.
125. Full-colour quantum dot displays fabricated by transfer printing / Tae-Ho Kim, Kyung-Sang Cho, Eun Kyung Lee et al. // *Nature photonics*. — 2011. — Vol. 5, no. 3. — P. 176–182.
126. Multicolored light-emitting diodes based on all-quantum-dot multilayer films using layer-by-layer assembly method / Wan Ki Bae, Jeonghun Kwak, Jaehoon Lim et al. // *Nano letters*. — 2010. — Vol. 10, no. 7. — P. 2368–2373.
127. High-performance crosslinked colloidal quantum-dot light-emitting diodes / Kyung-Sang Cho, Eun Kyung Lee, Won-Jae Joo et al. // *Nature Photonics*. — 2009. — Vol. 3, no. 6. — P. 341.
128. Электрoлюминесценция квантовых точек cdse/cds и перенос энергии экситонного возбуждения в органическом светоизлучающем диоде / А А Ващенко, Владимир Сергеевич Лебедев, Алексей Григорьевич Витухновский и др. // *Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики*. — 2012. — Т. 96, № 2. — С. 118–122.

129. High-efficiency quantum-dot light-emitting devices with enhanced charge injection / Benjamin S Mashford, Matthew Stevenson, Zoran Popovic et al. // *Nature photonics*. — 2013. — Vol. 7, no. 5. — P. 407–412.
130. ‘giant’cdse/cds core/shell nanocrystal quantum dots as efficient electroluminescent materials: strong influence of shell thickness on light-emitting diode performance / Bhola N Pal, Yagnaseni Ghosh, Sergio Brovelli et al. // *Nano letters*. — 2012. — Vol. 12, no. 1. — P. 331–336.
131. Light-emitting diodes with semiconductor nanocrystals / Andrey L Rogach, Nikolai Gaponik, John M Lupton et al. // *Angewandte Chemie International Edition*. — 2008. — Vol. 47, no. 35. — P. 6538–6549.
132. Wood V., Bulović V. Colloidal quantum dot light-emitting devices // *Nano reviews*. — 2010. — Vol. 1, no. 1. — P. 5202.
133. Dai Q., Duty C. E., Hu M. Z. Semiconductor-nanocrystals-based white light-emitting diodes // *small*. — 2010. — Vol. 6, no. 15. — P. 1577–1588.
134. Large-area luminescent solar concentrators based on ‘stokes-shift-engineered’nanocrystals in a mass-polymerized pmma matrix / Francesco Meinardi, Annalisa Colombo, Kirill A Velizhanin et al. // *Nature Photonics*. — 2014. — Vol. 8, no. 5. — P. 392.
135. Debije M. G., Verbunt P. P. Thirty years of luminescent solar concentrator research: solar energy for the built environment // *Advanced Energy Materials*. — 2012. — Vol. 2, no. 1. — P. 12–35.
136. Highly efficient large-area colourless luminescent solar concentrators using heavy-metal-free colloidal quantum dots / Francesco Meinardi, Hunter McDaniel, Francesco Carulli et al. // *Nature nanotechnology*. — 2015. — Vol. 10, no. 10. — P. 878.
137. Purcell-Milton F., Gun’ko Y. K. Quantum dots for luminescent solar concentrators // *Journal of Materials Chemistry*. — 2012. — Vol. 22, no. 33. — P. 16687–16697.
138. Huynh W. U., Dittmer J. J., Alivisatos A. P. Hybrid nanorod-polymer solar

- cells // *science*. — 2002. — Vol. 295, no. 5564. — P. 2425–2427.
139. Bright cuins 2/cds nanocrystal phosphors for high-gain full-spectrum luminescent solar concentrators / Kathryn E Knowles, Troy B Kilburn, Dane G Alzate et al. // *Chemical Communications*. — 2015. — Vol. 51, no. 44. — P. 9129–9132.
140. Viability of using near infrared pbs quantum dots as active materials in luminescent solar concentrators / GV Shcherbatyuk, RH Inman, C Wang et al. // *Applied Physics Letters*. — 2010. — Vol. 96, no. 19. — P. 191901.
141. *Hyldahl M. G., Bailey S. T., Wittmershaus B. P.* Photo-stability and performance of cdse/zns quantum dots in luminescent solar concentrators // *Solar Energy*. — 2009. — Vol. 83, no. 4. — P. 566–573.
142. *Chan W. C., Nie S.* Quantum dot bioconjugates for ultrasensitive nonisotopic detection // *Science*. — 1998. — Vol. 281, no. 5385. — P. 2016–2018.
143. Quantum dots for live cells, in vivo imaging, and diagnostics / Xavier Michalet, Fabien F Pinaud, Laurent A Bentolila et al. // *science*. — 2005. — Vol. 307, no. 5709. — P. 538–544.
144. Quantum dot bioconjugates for imaging, labelling and sensing / Igor L Medintz, H Tetsuo Uyeda, Ellen R Goldman, Hedi Mattoussi // *Nature materials*. — 2005. — Vol. 4, no. 6. — P. 435–446.
145. Efficient, stable, small, and water-soluble doped znse nanocrystal emitters as non-cadmium biomedical labels / Narayan Pradhan, David M Battaglia, Yongcheng Liu, Xiaogang Peng // *Nano Letters*. — 2007. — Vol. 7, no. 2. — P. 312–317.
146. Water-soluble quantum dots for multiphoton fluorescence imaging in vivo / Daniel R Larson, Warren R Zipfel, Rebecca M Williams et al. // *Science*. — 2003. — Vol. 300, no. 5624. — P. 1434–1436.
147. In vivo cancer targeting and imaging with semiconductor quantum dots / Xiaohu Gao, Yuanyuan Cui, Richard M Levenson et al. // *Nature biotechnology*. — 2004. — Vol. 22, no. 8. — P. 969–976.

148. Wegner K. D., Hildebrandt N. Quantum dots: bright and versatile in vitro and in vivo fluorescence imaging biosensors // *Chemical Society Reviews*. — 2015. — Vol. 44, no. 14. — P. 4792–4834.
149. Electroluminescence from single monolayers of nanocrystals in molecular organic devices / Seth Coe, Wing-Keung Woo, Mounqi Bawendi, Vladimir Bulović // *Nature*. — 2002. — Vol. 420, no. 6917. — P. 800–803.
150. Energy-transfer pumping of semiconductor nanocrystals using an epitaxial quantum well / Marc Achermann, Melissa A Petruska, Simon Kos et al. // *Nature*. — 2004. — Vol. 429, no. 6992. — P. 642–646.
151. Amplified spontaneous emission and lasing in colloidal nanoplatelets / Burak Guzel Turk, Yusuf Kelestemur, Murat Olutas et al. // *Acs Nano*. — 2014. — Vol. 8, no. 7. — P. 6599–6605.
152. Low-threshold stimulated emission using colloidal quantum wells / Chunxing She, Igor Fedin, Dmitriy S Dolzhenkov et al. // *Nano letters*. — 2014. — Vol. 14, no. 5. — P. 2772–2777.
153. Ultrapure green light-emitting diodes based on cdse/cds core/crown nanoplatelets / Zuoliang Wen, Chaojian Zhang, Ziming Zhou et al. // *IEEE Journal of Quantum Electronics*. — 2019. — Vol. 56, no. 1. — P. 1–6.
154. Quasi-2d colloidal semiconductor nanoplatelets for narrow electroluminescence / Zhuoying Chen, Brice Nadal, Benoit Mahler et al. // *Advanced Functional Materials*. — 2014. — Vol. 24, no. 3. — P. 295–302.
155. Near-unity emitting copper-doped colloidal semiconductor quantum wells for luminescent solar concentrators / Manoj Sharma, Kivanc Gungor, Aydan Yeltik et al. // *Advanced Materials*. — 2017. — Vol. 29, no. 30. — P. 1700821.
156. Oleic capped cdse nanocrystals silver-doped in the course of synthesis / Sergei S Bubenov, Sergey G Dorofeev, Pavel A Kotin et al. // *Mendeleev Communications*. — 2014. — Vol. 24, no. 4. — P. 250–252.
157. Ultrafast dynamics of carrier-induced absorption changes in highly-excited

- cdse nanocrystals / Stefan Hunsche, Thomas Dekorsy, Victor Klimov, Heinrich Kurz // *Applied Physics B*. — 1996. — Vol. 62, no. 1. — P. 3–10.
158. Svelto O., Hanna D. C. Principles of lasers. — Springer, 2010. — Vol. 1.
159. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки / А Вайсбергер, Э Проскауэр, Дж Риддик, Э Тупс // *М.: Изд-во иностран. лит-ры.* — 1958.
160. Differential absorption features of cdse qds in the case of resonant and non-resonant excitons excitation / AM Smirnov, AD Golinskaya, EV Zharkova et al. // *Semiconductors*. — 2019. — Vol. 53, no. 16. — P. 2155–2157.
161. Danilov V. V., Kulagina A. S., Sibirev N. V. Transient processes under excitation of ultrashort laser pulses in colloidal solutions of cdse/zns quantum dots // *Applied optics*. — 2018. — Vol. 57, no. 28. — P. 8166–8170.
162. The features of nonlinear absorption of two-photon excited excitons in cdse/zns quantum dots / V Dneprovskii, M Kozlova, A Smirnov, T Wu-maier // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. — 2012. — Vol. 44, no. 9. — P. 1920–1923.
163. Identification of optical transitions in colloidal cdse nanotetrapods / Nguyen Xuan Nghia, Le Ba Hai, Nguyen Thi Luyen et al. // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2012. — Vol. 116, no. 48. — P. 25517–25524.
164. Shape control of cdse nanocrystals / Xiaogang Peng, Liberato Manna, Weidong Yang et al. // *Nature*. — 2000. — Vol. 404, no. 6773. — P. 59–61.
165. Ghosh S., Manna L. The many “facets” of halide ions in the chemistry of colloidal inorganic nanocrystals // *Chemical reviews*. — 2018. — Vol. 118, no. 16. — P. 7804–7864.
166. Controlled synthesis of cdse tetrapods with high morphological uniformity by the persistent kinetic growth and the halide-mediated phase transformation / Jaehoon Lim, Wan Ki Bae, Ko Un Park et al. // *Chemistry of Materials*. — 2013. — Vol. 25, no. 8. — P. 1443–1449.
167. Photoluminescence and nonlinear transmission of cu-doped cdse quantum

- dots / AM Smirnov, AD Golinskaya, PA Kotin et al. // *Journal of Luminescence*. — 2019. — Vol. 213. — P. 29–35.
168. Damping of cu-associated photoluminescence and formation of induced absorption in heavily cu-doped cdse quantum dots / Aleksandr M Smirnov, Anastasiya D Golinskaya, Pavel A Kotin et al. // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2019. — Vol. 123, no. 45. — P. 27986–27992.
169. Singlet–triplet splittings in the luminescent excited states of colloidal cu+: Cdse, cu+: Inp, and cuins<sub>2</sub> nanocrystals: charge-transfer configurations and self-trapped excitons / Kathryn E Knowles, Heidi D Nelson, Troy B Kilburn, Daniel R Gamelin // *Journal of the American Chemical Society*. — 2015. — Vol. 137, no. 40. — P. 13138–13147.
170. Efficient biexciton emission in elongated cdse/zns nanocrystals / Yann Louyer, Louis Biadala, J-B Trebbia et al. // *Nano letters*. — 2011. — Vol. 11, no. 10. — P. 4370–4375.
171. *Patton B., Langbein W., Woggon U.* Trion, biexciton, and exciton dynamics in single self-assembled cdse quantum dots // *Physical Review B*. — 2003. — Vol. 68, no. 12. — P. 125316.
172. Exciton dephasing and biexciton binding in cdse/zns islands / Hans Peter Wagner, H-P Tranitz, H Preis et al. // *Physical Review B*. — 1999. — Vol. 60, no. 15. — P. 10640.
173. Экситонное поглощение с участием фононов в коллоидных нанопластинах cdse/cds / А.М. Смирнов, А.Д. Голинская, Б.М. Саиджонов и др. // *Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики*. — 2019. — Т. 109, № 6. — С. 375–380.
174. Photoluminescence of two-dimensional gate and gas films / O Del Pozo-Zamudio, S Schwarz, M Sich et al. // *2D Materials*. — 2015. — Vol. 2, no. 3. — P. 035010.
175. *Suzuki A., Shionoya S.* Mechanism of the green-copper luminescence in zns crystals. i. direct evidence for the pair emission mechanism // *Journal of*

- the Physical Society of Japan.* — 1971. — Vol. 31, no. 5. — P. 1455–1461.
176. Nelson H. D., Li X., Gamelin D. R. Computational studies of the electronic structures of copper-doped cdse nanocrystals: Oxidation states, jahn–teller distortions, vibronic bandshapes, and singlet–triplet splittings // *The Journal of Physical Chemistry C.* — 2016. — Vol. 120, no. 10. — P. 5714–5723.
177. Competition of branch-to-core exciton localization and interfacial electron transfer in cdse tetrapods / Ye Yang, Kaifeng Wu, Zheyuan Chen et al. // *Chemical Physics.* — 2016. — Vol. 471. — P. 32–38.
178. Scroll-like alloyed cds x se1–x nanoplatelets: Facile synthesis and detailed analysis of tunable optical properties / Natalia N Schlenskaya, Yuanzhao Yao, Takaaki Mano et al. // *Chemistry of Materials.* — 2017. — Vol. 29, no. 2. — P. 579–586.
179. Schmitt-Rink S., Chemla D., Miller D. Linear and nonlinear optical properties of semiconductor quantum wells // *Advances in Physics.* — 1989. — Vol. 38, no. 2. — P. 89–188.
180. Carrier cooling in colloidal quantum wells / Matthew Pelton, Sandrine Ithurria, Richard D Schaller et al. // *Nano letters.* — 2012. — Vol. 12, no. 12. — P. 6158–6163.
181. Phonon line emission revealed by self-assembly of colloidal nanoplatelets / Mickaël D Tessier, Louis Biadala, Cécile Bouet et al. // *ACS nano.* — 2013. — Vol. 7, no. 4. — P. 3332–3340.
182. p-state luminescence in cdse nanoplatelets: Role of lateral confinement and a longitudinal optical phonon bottleneck / Alexander W Achtstein, Riccardo Scott, Sebastian Kickhöfel et al. // *Physical review letters.* — 2016. — Vol. 116, no. 11. — P. 116802.
183. Exciton saturation in gaas multiple quantum wells at room temperature / A Miller, P Riblet, M Mazilu et al. // *Journal of applied physics.* — 1999. — Vol. 86, no. 7. — P. 3734–3744.
184. Рауба Э. Свойства полупроводников с петлей экстремумов. i. Циклотрон-

- ный и комбинированный резонанс в магнитном поле, перпендикулярном плоскости петли // *ФТТ*. — 1960. — Т. 2, № 6. — С. 1224.
185. Боев М. В., Ковалёв В. М. Оптические переходы экситонов в квантовых ямах со спин-орбитальным взаимодействием // *Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики*. — 2013. — Т. 97, № 3. — С. 150–155.
186. High-energy exciton transitions in quasi-two-dimensional cadmium chalcogenide nanoplatelets / Roman B Vasiliev, Alexander I Lebedev, Elizabeth P Lazareva et al. // *Physical Review B*. — 2017. — Vol. 95, no. 16. — P. 165414.
187. Rudin S., Reinecke T., Segall B. Temperature-dependent exciton linewidths in semiconductors // *Physical Review B*. — 1990. — Vol. 42, no. 17. — P. 11218.
188. Phonon sideband of quasi-two-dimensional excitons in GaAs quantum wells / A Von Lehmen, JE Zucker, JP Heritage, DS Chemla // *Physical Review B*. — 1987. — Vol. 35, no. 12. — P. 6479.
189. Lateral size-dependent spontaneous and stimulated emission properties in colloidal CdSe nanoplatelets / Murat Olutas, Burak Guzelturk, Yusuf Kelestemur et al. // *Acs Nano*. — 2015. — Vol. 9, no. 5. — P. 5041–5050.
190. Temporary charge carrier separation dominates the photoluminescence decay dynamics of colloidal CdSe nanoplatelets / Freddy T Rabouw, Johanna C van der Bok, Piernicola Spinicelli et al. // *Nano letters*. — 2016. — Vol. 16, no. 3. — P. 2047–2053.
191. Оптика свёрнутых в виде свитков коллоидных квантоворазмерных наноструктур CdSe / Роман Борисович Васильев, М С Соколикова, Алексей Григорьевич Витухновский и др. // *Квантовая электроника*. — 2015. — Т. 45, № 9. — С. 853–857.
192. Impact of shell material on the nonlinear properties of colloidal CdSe nanoplatelets / A. D. Golinskaya, A. M. Smirnov, E. V. Zharkova и др. // *Journal of Physics: Conference Series*. — 2020. — Т. 1482. — С. 012028.

193. Cdse/cds/zns and cdse/znse/zns core-shell-shell nanocrystals / Dmitri V Talapin, Ivo Mekis, Stephan Götzinger et al. // *The Journal of Physical Chemistry B*. — 2004. — Vol. 108, no. 49. — P. 18826–18831.
194. Horan P., Blau W. Photodarkening effect and the optical nonlinearity in a quantum-confined, semiconductor-doped glass // *JOSA B*. — 1990. — Vol. 7, no. 3. — P. 304–308.
195. Flytzanis C., Ricard D., Schanne-Klein M. The role of photodarkening and auger recombination in the dynamics of the optical response for cd (s, se) nanoparticles // *Journal of luminescence*. — 1996. — Vol. 70, no. 1-6. — P. 212–221.
196. New results on optical phase conjugation in semiconductor-doped glasses / Ph Roussignol, D Ricard, Jacques Lukasik, Christopher Flytzanis // *JOSA B*. — 1987. — Vol. 4, no. 1. — P. 5–13.
197. Temperature effects on the spectral properties of colloidal cdse nanodots, nanorods, and tetrapods / A Al Salman, A Tortschanoff, MB Mohamed et al. // *Applied Physics Letters*. — 2007. — Vol. 90, no. 9. — P. 093104.
198. Hwang Y.-N., Park S.-H., Kim D. Size-dependent surface phonon mode of cdse quantum dots // *Physical Review B*. — 1999. — Vol. 59, no. 11. — P. 7285.
199. Temperature-dependent line widths of single excitons and biexcitons / F Gindele, K Hild, W Langbein, U Woggon // *Journal of luminescence*. — 2000. — Vol. 87. — P. 381–383.
200. Zheng J., Kwok H.-S. Temperature dependence of the optical properties of semiconductor microcrystals // *JOSA B*. — 1992. — Vol. 9, no. 11. — P. 2047–2053.
201. Femtosecond cooling of hot electrons in cdse quantum-well platelets / Philipp Sippel, Wiebke Albrecht, Johanna C van der Bok et al. // *Nano letters*. — 2015. — Vol. 15, no. 4. — P. 2409–2416.
202. Bimolecular auger recombination of electron-hole pairs in two-dimensional

- cdse and cdse/cdzns core/shell nanoplatelets / Lucas T Kunneman, Mickael D Tessier, Hadrien Heuclin et al. // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. — 2013. — Vol. 4, no. 21. — P. 3574–3578.
203. Large room-temperature optical nonlinearity in gaas/ga<sub>1-x</sub>al<sub>x</sub> as multiple quantum well structures / DAB Miller, DS Chemla, DJ Eilenberger et al. // *Applied Physics Letters*. — 1982. — Vol. 41, no. 8. — P. 679–681.
204. A study of the kinetics of recombination radiation of cds and cdse crystals / GA Boiko, VS Dneprovskii, MV Kraevskii et al. // *physica status solidi (b)*. — 1978. — Vol. 85, no. 1. — P. 111–119.
205. Auger-limited carrier recombination and relaxation in cdse colloidal quantum wells / Erfan Baghani, Stephen K O’Leary, Igor Fedin et al. // *The journal of physical chemistry letters*. — 2015. — Vol. 6, no. 6. — P. 1032–1036.