

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Голинская Анастасия Дмитриевна

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

Специальность

01.04.10 – Физика полупроводников

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2020

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

Научный руководитель: *Манцевич Владимир Николаевич*
доктор физико-математических наук

Официальные оппоненты: *Мурзина Татьяна Владимировна*
доктор физико-математических наук, МГУ имени М.В. Ломоносова, физический факультет, доцент кафедры квантовой электроники

Ушаков Николай Михайлович
доктор физико-математических наук, профессор, Саратовский филиал Института радиотехники и электроники имени В.А. Котельникова Российской академии наук, заведующий лабораторией субмикронной электроники

Конаков Антон Алексеевич
кандидат физико-математических наук, Нижегородский государственный университет имени Н.И. Лобачевского, физический факультет, старший преподаватель кафедры теоретической физики

Защита диссертации состоится «12» октября 2020 г. в 17 часов 30 минут на заседании диссертационного совета МГУ.01.18 Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 8, криогенный корпус, конференц-зал.

E-mail: perov@magn.ru

С диссертацией, а также со сведениями о регистрации участия в защите в удаленном интерактивном режиме можно ознакомиться на сайте ИАС «ИСТИНА»: <https://istina.msu.ru/dissertations/306278332/>

Автореферат разослан «_____» _____ 2020 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат физико-математических наук

Шапаева Т.Б.

Общая характеристика работы

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 при высоких уровнях оптического возбуждения. Развитие технологий в области синтеза нанокристаллов позволило с помощью управления условиями роста получать нанокристаллы различного размера и формы от тонких пленок, квазисферических квантовых точек и квантовых ям (нанопластин) до нанокристаллов в форме стрежней, 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 особенности физических 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 хорошо разрешимые особенности 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. Нано-

пластины применяются для создания источников света, квантовых генераторов, фотоэлектрических преобразователей и концентраторов солнечной энергии.

Таким образом, актуальность исследований фундаментальных свойств нанокристаллов не вызывает сомнений, поскольку они представляют собой объекты с уникальными электронными и оптическими свойствами, которые могут быть применены при создании современных перспективных оптоэлектронных приборов.

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 применено 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.

Методология и методы исследования. Для экспериментального определения линейного и нелинейно-оптического отклика коллоидных растворов нанокристаллов был применен метод накачки и зондирования.

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 ухудше-

нием 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 пространства 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 диссертационной работы. 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.

бург, 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 диссертационной работы 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 диссертационной работы. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, трех оригинальных глав, заключения и библиографии. Общий объем диссертационной работы 154 страниц, из них 129 страницы текста, включая 45 рисунков. Библиография включает 205 наименований на 22 страницах.

Содержание работы

Во Введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулирована цель и аргументирована научная новизна исследований, показана

практическая значимость полученных результатов, представлены выносимые на защиту научные положения.

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, представлены основные оптические, электронные и нелинейно-оптические свойства легированных и нелегированных квантовых точек и нанопластин со структурой типа ядро/оболочка. Особое внимание уделено рассмотрению влияния примесей, композиционных, морфологических характеристик на оптические и фотолюминесцентные свойства нанокристаллов.

Вторая глава посвящена изучению нелинейно-оптических свойств коллоидных растворов квантовых точек CdSe/ZnS и CdSe. 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 при стационарном однофотонном возбуждении основного экситонного перехода $1S_{h3/2} - 1S_e$ импульсами второй гармоники лазера,

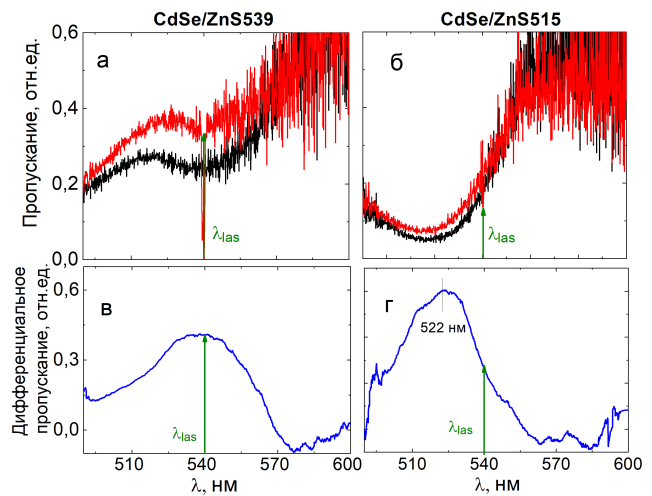


Рис. 1. а), б) Линейные (черный цвет) и нелинейные (красный цвет) спектры пропускания коллоидных растворов квантовых точек CdSe/ZnS различных размеров, а также в), г) спектры их дифференциального пропускания (синий цвет). Числа, присвоенные образцу, соответствуют положению основного экситонного перехода. Зеленой стрелкой обозначена длина волны возбуждения.

работающего в режиме модуляции добротности (Рисунок 1). 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 – может приводить к росту поглощения. Во второй главе также исследованы особенности нелинейного поглощения коллоидных растворов квантовых точек CdSe. Установлено, что при стационарном однофотонном возбуждении основного экситонного перехода в квантовых точках CdSe (в пределах линии однородного уширения) лазерными импульсами с длительностью 11 нс основной вклад в модуляцию поглощения вносит подансамбль квантовых точек наибольшей концентрации вне зависимости от отстройки частоты возбуждающего излучения (относительно частоты основного экситонного перехода).

Результаты второй главы опубликованы в работах [A1], [A2].

Третья глава посвящена изучению нелинейно-оптических и фотолуминесцентных свойств квантовых точек CdSe с малой и большой (отношение числа атомов меди к числу атомов кадмия в одной квантовой точке меньше $N_{Cu}/N_{Cd} < 0,5\%$ и больше $N_{Cu}/N_{Cd} > 0,5\%$, соответственно) степенью легирования медью (коллоидные растворы). Квантовые

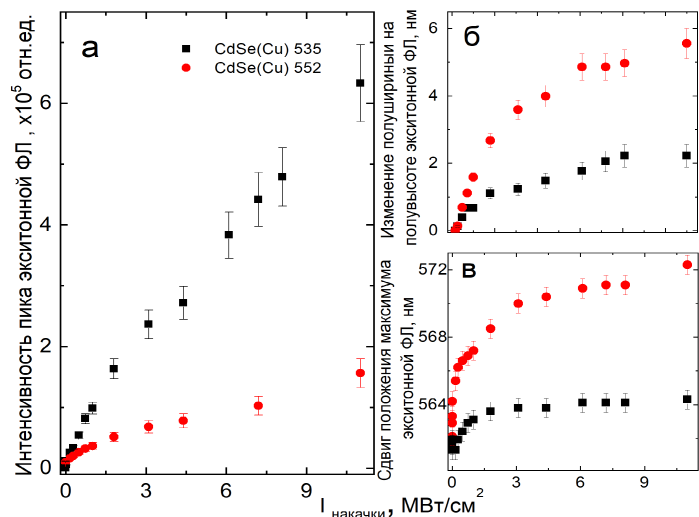


Рис. 2. Зависимость интенсивности пиков (а), изменение полуширины на полувысоте (б) и сдвиг положения максимум экситонной фотолуминесценции (ФЛ)(в) квантовых точек, легированных большим (красный цвет) и малым (черный цвет) количеством меди, от интенсивности накачки.

точки с малой степенью легирования представляют собой сферические нанокристаллы, а с большой – нанокристаллы в форме тетраподов (сростки четырех нанострежней в форме высот тетраэдра). Для всех квантовых точек, легированных медью, обнаружено насыщение примесной фотолюминесценции (в измеренном диапазоне интенсивностей от $1 \text{ МВт} \cdot \text{см}^{-2}$ до $11 \text{ МВт} \cdot \text{см}^{-2}$), что объяснено эффектом заполнения долгоживущих состояний ($\approx 1 \text{ мкс}$), образованных за счёт введения ионов меди в структуру нанокристаллов. Интенсивность насыщения примесной фотолюминесценции меньше интенсивности насыщения поглощения; в зависимости от количества легирующей примеси величины интенсивностей могут различаться вплоть до трех порядков. Для квантовых точек CdSe с малой степенью легирования при увеличении интенсивности возбуждения обнаружено уширение и сдвиг спектров экситонной фотолюминесценции (Рисунок 2в, 2г). Установлено, что поглощение насыщается с увеличением интенсивности накачки, в то время как интенсивность экситонной фотолюминесценции линейно растет с увеличением мощности возбуждения (Рисунок 2а).

В квантовых точках CdSe с большой степенью легирования медью обнаружено тушение примесной фотолюминесценции при увеличении количества примеси, что объяснено увеличением вероятности процессов безызлучательной релаксации возбужденных экситонов. Экспериментально установлено, что динамика изменения спектров экситонного поглощения квантовых точек CdSe с большим содержанием меди зависит от количества вве-

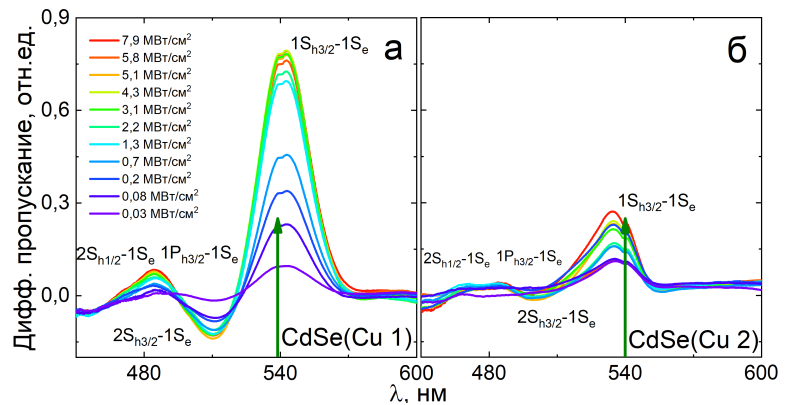


Рис. 3. Спектры дифференциального пропускания квантовых точек CdSe, легированных а) малым (Cu 1) и б) большим (Cu 2) количеством меди, при различных интенсивностях накачки; $\text{Cu 1} < \text{Cu 2}$. Зеленой стрелкой обозначена длина волны возбуждения.

денной примеси (Рисунок 3). Обнаружено изменение поглощения на длине волны, соответствующей переходу $2S_{h3/2} - 1S_e$, который запрещен в дипольном приближении (Рисунок 3).

Результаты третьей главы опубликованы в работах [A3], [A4].

Четвертая глава посвящена изучению нелинейно-оптических свойств коллоидных растворов нанопластин на основе CdSe. Определены особенности нелинейного поглощения коллоидных растворов однофазных (без оболочки) нанопластин CdSe при стационарном однофотонном возбуждении экситонных переходов импульсами третьей гармоники лазера, работающего в режиме модуляции добротности (длительность 9 нс). Обнаружено насыщение экситонных переходов, соответствующих переходу носителей заряда из подзоны тяжелых и легких дырок в зону проводимости ($1_{hh} - 1_e$ и $1_{lh} - 1_e$, соответственно), а также уширение экситонной полосы поглощения в области перехода $1_{hh} - 1_e$. Выявлено, что спектр фотолюминесценции нанопластин CdSe уширяется и сдвигается в красную область при изменении интенсивности накачки от минимального до максимального значения.

Определены особенности нелинейного поглощения коллоидных растворов нанопластин CdSe с различной толщиной оболочки CdS при стационарном однофотонном возбуждении экситонных переходов лазерными импульсами с длительностью 11 нс (Рисунок 4). При резонансном однофотонном возбуждении экситонных переходов в нанопластинах CdSe с оболочкой CdS 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 обнаружено увеличение пропускания на длинах волн экситонных переходов, а также в более коротковолновой области, по сравнению с длиной волны возбуждения (540 нм). При нерезонанс-

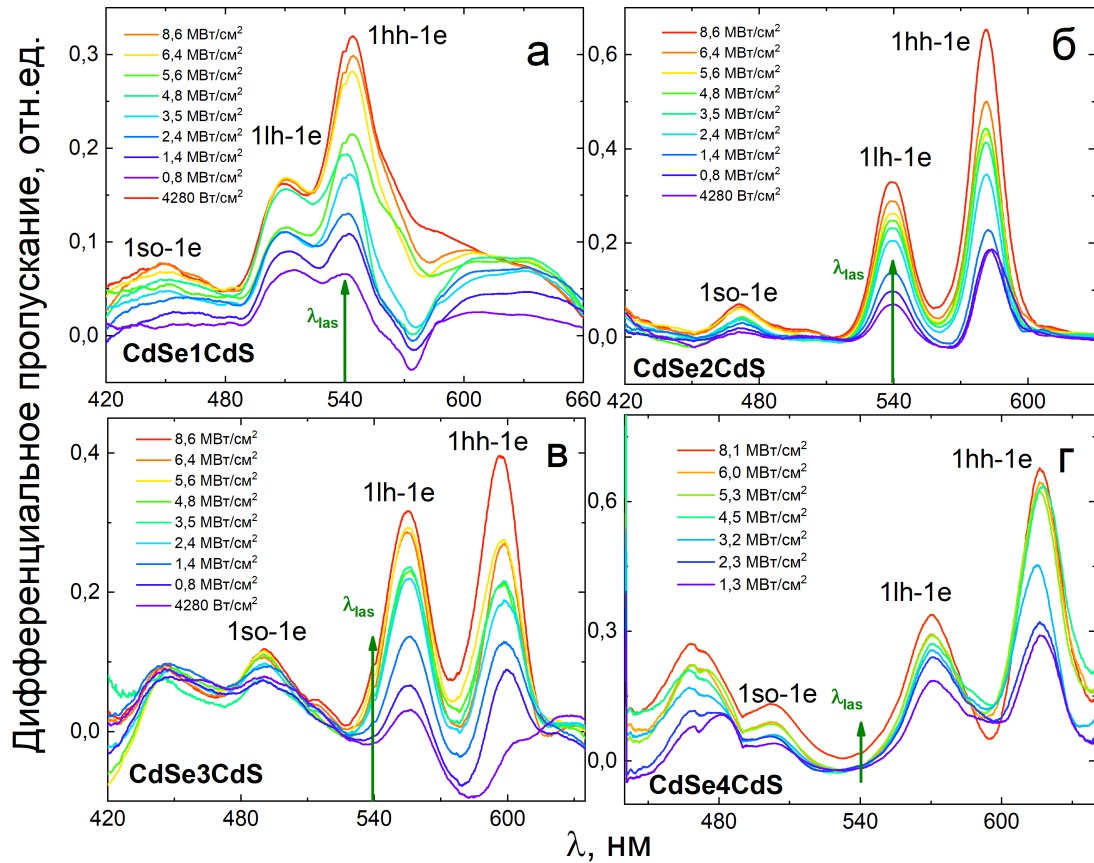


Рис. 4. Спектры дифференциального пропускания коллоидных растворов нанопластин при различной интенсивности накачки: а) CdSe/1CdS540, б) CdSe/2CdS582, в) CdSe/3CdS603 и г) CdSe/4CdS615; число, присвоенные образцу соответствует положению перехода $1_{hh} - 1_e$; зеленой стрелкой обозначена длина волны возбуждения.

ном однофотонном возбуждении в край области экситонного поглощения коллоидного раствора нанопластин CdSe с оболочкой CdS обнаружено увеличение пропускания на длине волны экситонного перехода $1_{hh} - 1_e$ (525 нм). Установлено, что процесс межзонного поглощения фотона с энергией, меньшей чем энергия, соответствующая переходу $1_{hh} - 1_e$, протекает с участием оптического продольного фона.

Исследовано влияние материала оболочки на нелинейные свойства гетоструктурных нанопластин CdSe при стационарном однофотонном возбуждении экситонных переходов лазерными импульсами с длительностью 11 нс. Установлено, что при одинаковых условия возбуждения (резонансное возбуждение экситонных переходов) изменение поглощения коллоидного раствора нанопластин CdSe с оболочкой ZnS в несколько раз меньше, чем нанопластин CdSe с оболоч-

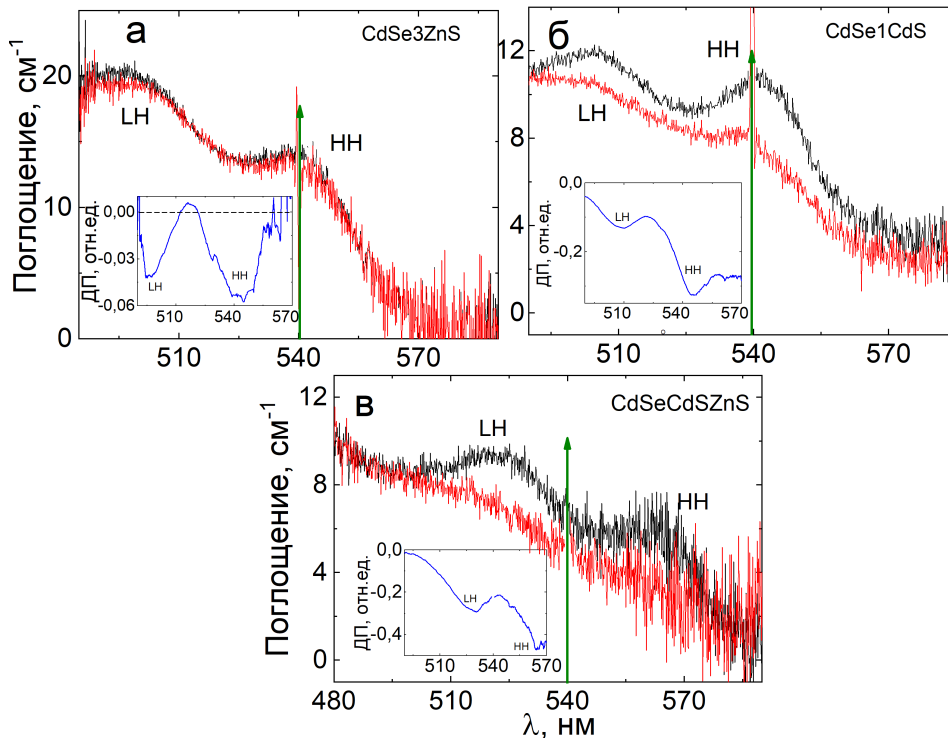


Рис. 5. Спектры линейного (черный цвет) и нелинейного (красный цвет) поглощения при максимальной интенсивности накачки нанопластин: а) CdSe/3ZnS540, б) CdSe/1CdS540 и в) CdSe/CdS/ZnS560. На вставке представлены спектры их дифференциального поглощения (ДП); зеленой стрелкой обозначена длина волны возбуждения.

кой CdS и нанопластин CdSe с оболочкой CdS/ZnS (Рисунок 5).

Определены особенности нелинейного поглощения коллоидных растворов нанопластин CdSe с различной толщиной оболочки CdS при нестационарном однофотонном возбуждении экситонных переходов импульсами второй гармоники лазера (длительность 35 пикосекунд), работающего

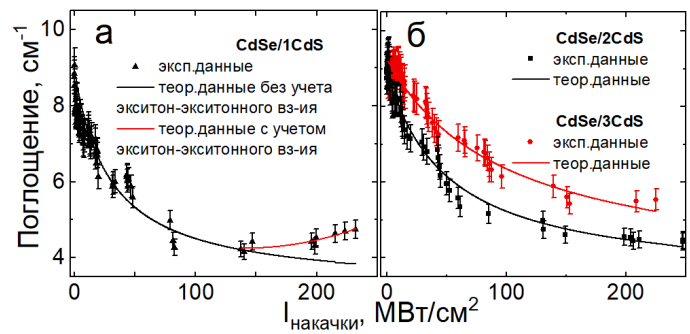


Рис. 6. Зависимость поглощения коллоидных растворов нанопластин на длине волны возбуждения ($\lambda=532$ нм) а) CdSe/1CdS540, б) CdSe/2CdS582 и CdSe/3CdS603.

в режиме пассивной синхронизации мод (Рисунок 6). Экспериментально обнаружено уменьшение поглощения коллоидных растворов нанопластин на длине волны лазерного возбуждения (532 нм) и насыщение, которое объяснено эф-

фектом заполнения фазового пространства экситонов, что также подтверждается совпадением с теоретическими расчетами нелинейного поглощения при различных интенсивностях накачки. Для случая резонансного возбуждения экситонного перехода $1_{hh} - 1_e$ (Рисунок 6а) при интенсивности возбуждения более $150 \text{ МВт} \cdot \text{см}^{-2}$ отклонение экспериментальных данных от теоретически предсказанной зависимости, по-видимому, связано с изменением времени релаксации экситонов ввиду экситон-экситонного взаимодействия.

Результаты четвертой главы опубликованы в работах [A5], [A6], [A7], [A8].

В Заключение сформированы основные результаты работы.

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 по-дансамбль нанокристаллов наибольшей концентрации. Обнаружен синий

сдвиг спектров экситонного поглощения квантовых точек CdSe, величина которого составила 27 мэВ в измеренном диапазоне интенсивностей от $0,2 \text{ МВт} \cdot \text{см}^{-2}$ до $9 \text{ МВт} \cdot \text{см}^{-2}$. 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 фотолюминесценции 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) нано-

пластин 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 состояния 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 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 рекомбинацией 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 обо-

лочкой ZnS в несколько раз меньше, чем с оболочкой CdS и CdS/ZnS, за счет различного количества дефектов, возникающих на границе материалов 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 лазерного 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.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI, а также в изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности

- A1. Особенности нелинейного поглощения коллоидных растворов квантовых точек CdSe/ZnS при стационарном возбуждении экситонов / Смирнов А.М., Голинская А.Д., Ежова К.В., Козлова М.В., Манцевич В.Н., Днепровский В.С. // Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики. — 2017. — Т. 152, № 5. — С. 1046. Импакт-фактор: 1,119.
- A2. Differential absorption features of CdSe quantum dots in the case of resonant

- and nonresonant exciton excitations / Smirnov A.M., Golinskaya A.D., Zharkova E.V., Bubenov S.S., Dorofeev S.G., Dneprovskii V.S. // *Semiconductors*. — 2019. — Vol. 53, no. 16. — P. 2155-2157. Импакт-фактор: 0,691.
- A3. Photoluminescence and nonlinear transmission of Cu-doped CdSe quantum dots / Smirnov A.M., Golinskaya A.D., Kotin P.A., Dorofeev S.G., Palyulin V.V., Mantsevich V.N., Dneprovskii V.S. // *Journal of Luminescence*. — 2019. — Vol. 213. P. — 29. Импакт-фактор: 3,28.
- A4. Damping of Cu-Associated Photoluminescence and Formation of Induced Absorption in Heavily Cu-Doped CdSe Quantum Dots / Smirnov A.M., Golinskaya A.D., Kotin P.A., Dorofeev S.S., Zharkova E.V., Palyulin V.V., Mantsevich V.N., Dneprovskii V.S. // *Journal of Physical Chemistry C*. — 2019. — Vol. 123, no. 45. P. — 27986. Импакт-фактор: 4,309.
- A5. Resonant and Nonresonant Nonlinear Absorption in Colloidal Core/Shell Semiconductor Nanoplatelets / Smirnov A.M., Golinskaya A.D., Przhiyalkovskii D.V., Kozlova M.V., Saidzhonov B.M., Vasiliev R.B., Dneprovskii V.S. // *Semiconductors*. — 2018. — Vol. 52, no. 14. — P. 1798. Импакт-фактор: 0,691.
- A6. Heavy-hole and light-hole excitons in nonlinear absorption spectra of colloidal nanoplatelets / Smirnov A.M., Mantsevich V.N., Smirnov D.S., Golinskaya A.D., Kozlova M.V., Saidzhonov B.M., V.S. Dneprovskii V.S, Vasiliev R.B. // *Solid State Communications*. — 2019. — Vol. 299. — P.113651. Импакт-фактор: 1,433.
- A7. Экситонное поглощение с участием фононов в коллоидных нанопластинах CdSe/CdS / Смирнов А.М., Голинская А.Д., Саиджонов Б.М., Васильев Р.Б., Манцевич В.Н., Днепровский В.С. // *Письма в Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики*. — 2019. — Т. 109, № 6. — С. 375. Импакт-фактор: 1,413.
- A8. Насыщение поглощения экситонов в нанопластинках CdSe/CdS при их нестационарном возбуждении / Смирнов А.М., Голинская А.Д., Жаркова Е.В., Козлова М.В., Саиджонов Б.М., Васильев Р.Б., Днепровский В.С. // *Письма в Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики*. — 2019. — Т. 109, № 7. — С. 466. Импакт-фактор: 1,413.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Екимов А., Онущенко А., Цехомский В. Экситонное поглощение кристаллами CuCl 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.

Голинская Анастасия Дмитриевна

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук на тему:

Нелинейно-оптические свойства коллоидных растворов

нанокристаллов на основе селенида кадмия

Подписано в печать 16.07.2020. Формат А5. Тираж 100 экз. Заказ №241.

Типография «Мерапринт». 141100, Щелково, Свирская, 8А.

<http://meraprint.tilda.ws/>