

На правах рукописи



Лактаев Иван Дмитриевич

**НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ ПРИ ДВУХФОТОННОМ  
ВОЗБУЖДЕНИИ ЭКСИТОНОВ В КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРАХ  
НАНОПЛАСТИНОК СЕЛЕНИДА КАДМИЯ**

Специальность 1.3.8 - Физика конденсированного состояния

Автореферат

диссертации на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук

Москва - 2023

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова Российской академии наук (ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН).

- Научный руководитель:** **Бутов Олег Владиславович** доктор физико-математических наук, заместитель директора по научной работе ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН.
- Официальные оппоненты:** **Худяков Дмитрий Владимирович**, доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник ЦФП ИОФ РАН.  
**Цветков Виталий Анатольевич**, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник ФИАН
- Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Федеральный исследовательский центр Институт прикладной физики Российской академии наук» (ИПФ РАН)


Защита состоится «19» мая 2023 г. в 11-00 на заседании диссертационного совета 24.1.111.01 (Д002.231.01) на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова Российской академии наук по адресу: 125009, Москва, ул. Моховая, д. 11, корп. 7.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова Российской академии наук и на сайте диссертационного совета:

<http://cplire.ru/rus/dissertations/Laktaev/dissertation.pdf>

Автореферат разослан «    » 2023 г.

Ученый секретарь диссертационного совета  
24.1.111.01 (Д002.231.01)  
доктор физико-математических наук, доцент



Кузнецова  
Ирен Евгеньевна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы

Полупроводниковые нанокристаллы представляют огромный интерес для решения широкого спектра научных и технических задач. Нанокристаллы являются низкоразмерными структурами, поэтому их оптоэлектронные свойства зависят от размера и формы самой наноструктуры [1].

Создание полупроводниковых нанокристаллов дало мощнейший импульс развитию современной электроники, поскольку стало возможным конструирование искусственных материалов на их основе с заранее определенными характеристиками [2]. Таким образом, возникло новое направление в науке и технике, которое получило название наноэлектроника. Стоит отметить, что оптоэлектронные свойства, характерные для структур с пониженной размерностью, существенно отличаются от свойств объемных полупроводников из-за квантово-размерного эффекта в полупроводниковых нанокристаллах, представляющего собой ограничение движения носителей заряда в нанокристалле в одном или нескольких пространственных направлениях при его соизмеримых геометрических размерах с длиной волны де Бройля носителя заряда в наноструктуре [1]. Поэтому изучение их свойств стало серьезным вызовом для научного сообщества. К настоящему моменту времени в литературе представлено большое количество теоретических и экспериментальных работ, в которых описаны оптические и электронные процессы в различных наноструктурах.

За последние десятилетия достигнут значительный прогресс в технологиях синтеза полупроводниковых наноструктур. Появилась возможность создавать атомарно-тонкие наносистемы с различной морфологией и химическим составом. Широкое распространение получили коллоидные растворы сферических наноструктур (квантовых точек) полупроводникового соединения группы  $A_2B_6$  ( $CdS$ ,  $CdSe$ ,  $ZnS$ ,  $CdTe$ ,  $CdSe/CdS$ ,  $CdSe/CdZnS$  и другие) благодаря возможности варьирования спектральной полосы их фотолюминесценции в диапазоне от УФ-области до ближней ИК [3, 4]. Квантовая точка является низкоразмерной нульмерной структурой, в которой квантово-размерный эффект реализуется во всех трех пространственных направлениях. Данные наноструктуры активно внедряются в таких областях как оптоэлектроника, медицина, энергетика [3, 4]. Именно этот тип наноструктур наиболее активно исследовался в последнее время. Недостатком квантовых точек является большая размерная дисперсия синтезированных наноструктур в коллоидном растворе, которая приводит к

уширению спектральной полосы фотолюминесценции, что может ограничить область их практического применения.

Тем не менее технологии синтеза наноструктур не стоят на месте и постоянно развиваются. Недавно был получен новый тип коллоидных нанокристаллов полупроводникового соединения  $A_2B_6$  – наноструктуры планарной геометрии CdSe (нанопластинки CdSe) [5, 6]. Нанопластинки CdSe представляют собой атомарно-тонкую квазидвумерную наноструктуру с квантовым ограничением движения носителя заряда вдоль их толщины. Нанопластинки CdSe обладают узкой полосой фотолюминесценции (менее 35 мэВ), малым временем жизни фотолюминесценции (несколько нс), низкой скоростью Оже-рекомбинации, большим поперечным сечением двухфотонного поглощения (вплоть до  $10^8$  ГМ, вплоть до  $10^8$  ГМ, где  $1 \text{ ГМ} = 10^{-50} \text{ см}^4 \cdot \text{с} \cdot \text{фотон}^{-1}$ ) [6]. Также к достоинствам нанопластинок можно отнести их высокую монодисперсность в коллоидном растворе и возможность варьирования оптических свойств посредством изменения их толщины и латеральных размеров.

Отдельного внимания заслуживает изучение оптических процессов в коллоидных гетероструктурных нанопластинках CdSe/CdS [7, 8]. Особенностью данных структур является зависимость их оптических свойств от геометрических размеров оболочки CdS [9]. Нанопластинки CdSe/CdS имеют схожие оптические свойства с обычными нанопластинками CdSe, но в отличие от них гетероструктурные нанопластинки CdSe/CdS характеризуются высоким квантовым выходом и фотостабильностью [10]. Нанопластинки CdSe и CdSe/CdS являются относительно новыми структурами и активно исследуются только последние несколько лет, поэтому некоторые их свойства, в частности, нелинейно-оптические, еще недостаточно изучены.

Исследование нелинейно-оптических процессов в нанопластинках на основе селенида кадмия представляет большой интерес из-за их возможного практического применения в современной оптоэлектронике. Традиционно в полупроводниковых наноструктурах рассматривают два вида оптической нелинейности: безынерционную нелинейность, которая возникает при лазерном возбуждении связанных зарядов в прозрачной среде, и динамическую нелинейность, которая индуцируется благодаря взаимодействию электромагнитной волны со свободными носителями заряда. К первому типу нелинейности относятся: процесс двухфотонного поглощения, генерация второй гармоники, нелинейное изменение показателя преломления, самофокусировка и самодефокусировка света. Ко второму типу

принято относить нелинейное поглощение и преломление, возникающие из-за процесса заполнения состояний носителей заряда в наноструктурах.

На сегодняшний день был изучен ряд нелинейно-оптических эффектов в нанопластинках селенида кадмия при их однофотонном возбуждении: заполнение фазового пространства экситонов [11, 12], экситон-экситонное [13] и экситон-фононное взаимодействие [14]. Однако по-прежнему крайне мало работ, посвященных изучению нелинейно-оптических свойств и процессов в нанопластинках селенида кадмия в случае их двухфотонного возбуждения. Подобные исследования важны, прежде всего, для создания эффективных биосенсоров на основе нанопластинок [10]. Кроме того, некоторые нелинейно-оптические явления в нанопластинках селенида кадмия до настоящей работы не были обнаружены, например, генерация второй гармоники. Следует отметить, что данный эффект ранее был выявлен в квантовых точках и нитях на основе селенида кадмия [15, 16], что явилось поводом для изучения эффекта в нанопластинках.

Таким образом, исследование нелинейно-оптических процессов в коллоидных растворах нанопластинок на основе селенида кадмия при двухфотонном возбуждении их экситонов является актуальной задачей, решение которой позволит расширить фундаментальные знания об оптических свойствах коллоидных растворов нанопластинок и область их потенциального практического применения.

**Целью диссертационной работы** является определение особенностей нелинейно-оптических процессов в коллоидных растворах нанопластинок CdSe/CdS при их двухфотонном взаимодействии с фемтосекундными лазерными импульсами.

Для реализации поставленной цели диссертационной работы необходимо было решить ряд **задач**:

1. Обнаружить эффекты, ответственные за нелинейное изменение пропускания коллоидных растворов нанопластинок CdSe/CdS, в случае двухфотонного возбуждения их экситонных переходов.
2. Исследовать особенности двухфотонной фотолюминесценции коллоидных растворов нанопластинок селенида кадмия при их взаимодействии с фемтосекундными лазерными импульсами.
3. Изучить особенности генерации второй гармоники в коллоидных растворах нанопластинок CdSe с двумя и тремя монослоями оболочки CdS.

### Научная новизна

1. Определен коэффициент двухфотонного поглощения  $\beta=0,08$  см/ГВт с поперечным сечением двухфотонного поглощения  $\sigma^{(2)} \approx 1,5 \times 10^6$  ГМ (1 ГМ =  $10^{-50}$  см<sup>4</sup> с·фотон<sup>-1</sup>) и рассчитан нелинейный показатель преломления  $n_2 \approx -5 \times 10^{-16}$  см<sup>2</sup>/Вт в коллоидном растворе нанопластинок CdSe/CdS при резонансном двухфотонном возбуждении лазерным излучением на длине волны 1064 нм экситонного перехода, связанного с лёгкими дырками (1h-1e, 536 нм).
2. Обнаружено сосуществование процесса самодефокусировки и двухфотонного поглощения в коллоидном растворе нанопластинок CdSe/CdS при высокоинтенсивном лазерном возбуждении (до  $\approx 0,25$  ТВт/см<sup>2</sup>) экситонного перехода, связанного с лёгкими дырками (1h-1e, 536 нм).
3. Обнаружена степенная зависимость интенсивности двухфотонной фотолюминесценции коллоидных растворов нанопластинок CdSe/CdS от интенсивности возбуждающих лазерных импульсов с показателем степени  $\approx 3,0$ , которая была объяснена преимущественным излучением биэкситонов.
4. Впервые обнаружена генерация второй гармоники лазерного излучения в коллоидных растворах нанопластинок на основе селенида кадмия.

### Теоретическая и практическая значимость работы

В диссертационной работе впервые обнаружена генерация второй гармоники и установлен ряд особенностей нелинейного поглощения и фотолюминесценции в коллоидных растворах нанопластинок на основе селенида кадмия при двухфотонном возбуждении их экситонных переходов. Полученные в работе научные результаты могут быть в дальнейшем использованы при разработке и конструировании элементной базы современной оптоэлектроники на основе исследованных наноструктур. Обнаруженная в рамках настоящей работы генерация второй гармоники в нанопластинках может быть использована для улучшения спектрального и временного разрешения в оптической визуализации живых организмов, а выявленную зависимость интенсивности биэкситонной фотолюминесценции нанопластинок от интенсивности лазерного возбуждения необходимо учитывать при создании биомаркеров на основе нанопластинок.

### Методология и методы исследования

Для изучения нелинейно-оптических процессов в двухфотонно возбужденных коллоидных растворах нанопластинок на основе селенида

кадмия были использованы экспериментальные методы: z-сканирование с открытой апертурой и фотолюминесцентная спектроскопия.

**На защиту выносятся следующие положения:**

1. Коэффициент двухфотонного поглощения коллоидного раствора гетероструктурных нанопластинок CdSe/CdS достигает значения  $\beta=0,08$  см/ГВт с поперечным сечением двухфотонного поглощения  $\sigma^{(2)} \approx 1,5 \times 10^6$  ГМ (1 ГМ= $10^{-50}$  см<sup>4</sup> с·фотон<sup>-1</sup>) при резонансном двухфотонном возбуждении лазерным излучением на длине волны 1064 нм экситонного перехода, связанного с лёгкими дырками (1h-1e, 536 нм).
2. Двухфотонное поглощение коллоидных растворов нанопластинок CdSe/CdS при высокоинтенсивном лазерном возбуждении (до  $\approx 0,25$  ТВт/см<sup>2</sup>) сопровождается процессом самодефокусировки (нелинейный показатель преломления  $n_2 \approx -5 \times 10^{-16}$  см<sup>2</sup>/Вт), проявляющимся в асимметричной форме зависимости z-сканирования с ограниченной апертурой.
3. Основной вклад в фотолюминесценцию коллоидных растворов нанопластинок CdSe/CdS вносит излучение биэкситонов при резонансном двухфотонном возбуждении лазерным излучением на длине волны 1064 нм в диапазоне интенсивностей 30-200 ГВт/см<sup>2</sup> экситонного перехода, связанного с лёгкими дырками (1h-1e, 536 нм).
4. Обнаруженная генерация второй гармоники в коллоидном растворе нанопластинок CdSe/CdS при резонансном двухфотонном возбуждении лазерным излучением на длине волны 1064 нм экситонного перехода, связанного с лёгкими дырками (1h-1e, 536 нм), сопровождается её линейным поглощением.

**Степень достоверности результатов и апробация работы**

Достоверность основных положений и выводов диссертационной работы подтверждаются воспроизводимостью полученных экспериментальных результатов и их согласованием с рядом теоретических постулатов. Надежность полученных результатов обеспечивается тщательной юстировкой экспериментальных установок, использованием известных экспериментальных методик лазерной спектроскопии и применением современной приборной базы.

Автор принял участие в 2 российских и 3 международных конференциях с научным докладом об основных результатах диссертационной работы: международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2020», Москва, Россия, 2020; «XXII Всероссийская молодежная конференция по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике», Санкт-Петербург, Россия, 2020; «28th International Symposium Nanostructures: Physics and Technology», Минск, Беларусь, 2020; международная конференция «SPIE Optics and Optoelectronics» Прага, Чехия, 2021; шестой Всероссийский молодежный научный форум «Наука будущего-наука молодых», Москва, 2021. Кроме того, результаты исследования были опубликованы в ряде отечественных и иностранных научных журналов, а также сборниках трудов конференции.

### **Публикации**

По результатам диссертационной работы опубликовано 9 научных работ: 4 статьи в рецензируемых журналах, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus и рекомендованных ВАК РФ для публикации научных результатов, и 5 работ в сборниках трудов конференции.

### **Личный вклад автора**

Личный вклад автора заключается в проведении экспериментальных исследований, обработке и интерпретации полученных результатов, а также в оформлении их в виде публикаций и научных докладов совместно с научным руководителем. Все представленные результаты исследования получены автором самостоятельно или при его непосредственном участии.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав и заключения. Общий объем работы 104 страницы, включая 37 рисунков. Список литературы содержит 186 источников.

**Во введении** рассмотрена актуальность темы исследования, указаны цель и задачи работы, показана научная новизна диссертационной работы и ее практическая и теоретическая значимость, сформулированы основные положения, выносимые на защиту, представлена апробация работы и приведен список публикаций по теме диссертации.

В рамках **первой главы** дан обзор существующих публикаций по исследованию оптических свойств в полупроводниковых нанокристаллах планарной геометрии селенида кадмия. Рассматривается роль размерного квантования в квазидвумерных структурах (**раздел 1.1**) и влияние



кулоновского взаимодействия между электроном и дыркой на их оптоэлектронные свойства (**раздел 1.2**). Приводится описание основных оптических (**раздел 1.3**) и нелинейно-оптических процессов (**раздел 1.4**) в коллоидных растворах нанопластинок селенида кадмия. В конце первой главы представлены возможные практические применения нанопластинок (**раздел 1.5**) и выводы к первой главе (**раздел 1.6**).

**Во второй главе** рассматривается процесс нелинейного поглощения в коллоидном растворе нанопластинок CdSe/CdS при двухфотонном возбуждении их экситонных переходов и влияние на данный процесс нелинейной рефракции, возникающий вследствие интенсивного лазерного воздействия на наноструктуры.

**Раздел 2.1** посвящён характеристике исследуемых в работе коллоидных растворов нанопластинок CdSe/CdS. В **подразделе 2.1.1** кратко описан процесс синтеза (образцы были выращены на факультете наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова группой д.х.н. Васильева Р.Б.) и продемонстрированы результаты электронной микроскопии и дифракции синтезированных нанопластинок CdSe/CdS. В **подразделе 2.1.2** представлена схема установки для исследования спектра линейного поглощения экспериментальных образцов и приведены их спектры.

В **разделе 2.2** рассмотрены особенности процесса двухфотонного поглощения в квантовых ямах (нанопластинках).

В **разделе 2.3** описаны явления самофокусировки и самодефокусировки в нелинейной среде, возникающие при ее интенсивном лазерном возбуждении.

В **разделе 2.4** представлена схема экспериментальной установки для измерения двухфотонного поглощения в коллоидных растворах нанопластинок CdSe/CdS. Исследование двухфотонного поглощения нанопластинок в работе осуществлялось с помощью известной экспериментальной методики z-сканирования с открытой апертурой. В целях обеспечения достаточной для наблюдения нелинейных эффектов интенсивности в качестве источника излучения использовался фемтосекундный волоконный лазер *OptoSystems FL-300* ( $\lambda_{\text{лаз}}=1064$  нм,  $\tau_{\text{имп}} \approx 320$  фс,  $\nu=100$  кГц,  $E_{\text{имп}}^{\text{max}}=2$  мкДж). Также в данном разделе показано, как рассчитывалась интенсивность возбуждающего лазерного излучения в работе.

В **разделе 2.5** охарактеризован спектр линейного поглощения коллоидного раствора нанопластинок CdSe с двумя монослоями оболочки CdS, в котором измерялось двухфотонное поглощение лазерного излучения.

В разделе 2.6 приводятся результаты эксперимента по методике z-сканирования с открытой апертурой для коллоидного раствора нанопластинок CdSe/2CdS при различной максимальной интенсивности в районе фокуса. При максимальной интенсивности лазерного возбуждения  $73 \text{ ГВт/см}^2$  было обнаружено падение пропускания на 13% с минимумом в фокусе ( $z=0$ ) на измеренной зависимости (рисунок 1), которое обусловлено поглощением возбуждающего лазерного излучения экситонами, связанными с тяжелыми и легкими дырками в нанопластинках. Полученные экспериментальные данные были аппроксимированы согласно выражению, описывающему случай z-сканирования с открытой апертурой.

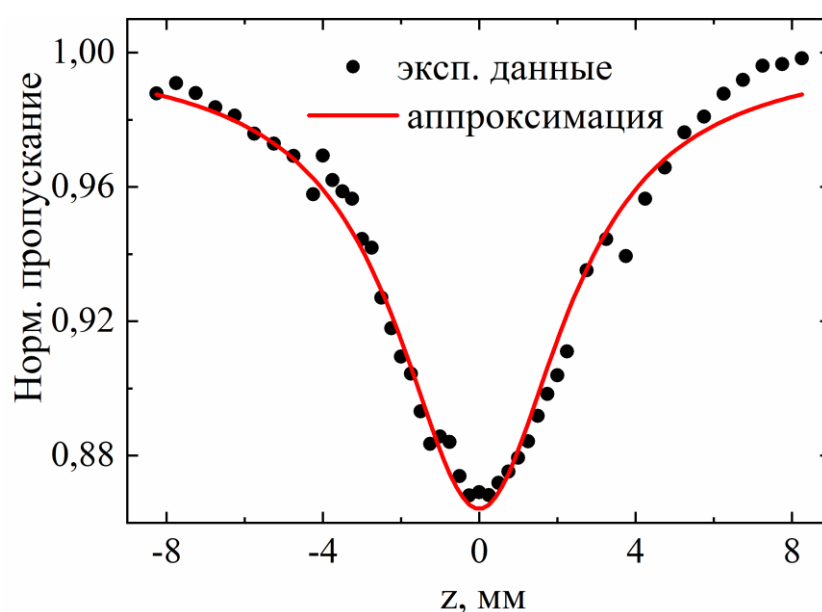


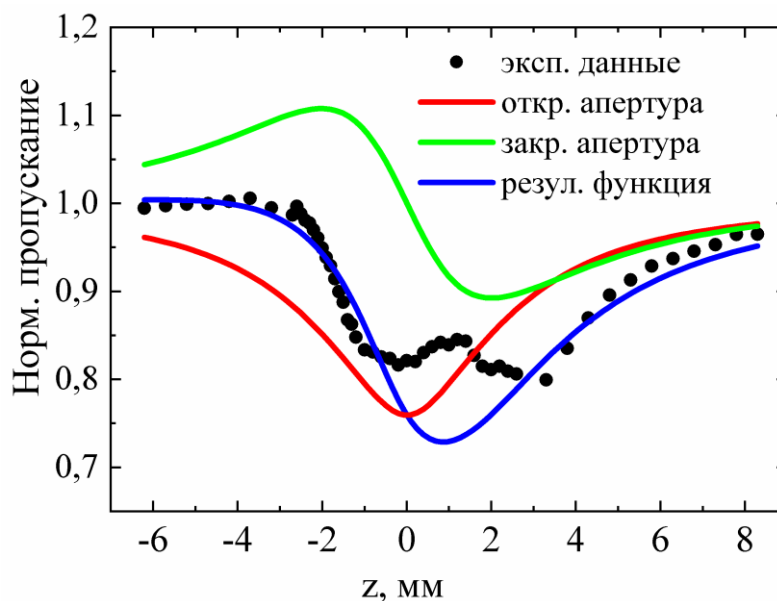
Рисунок 1 – Зависимость нормированного пропускания 1-мм кюветы с коллоидным раствором нанопластинок CdSe/2CdS от отстройки относительно фокуса линзы ( $I_0=73 \text{ ГВт/см}^2$ ).

Из аппроксимации экспериментальной зависимости был определен коэффициент двухфотонного поглощения нанопластинок CdSe/2CdS  $\beta=0,08\pm 0,01 \text{ см/ГВт}$ . Также было рассчитано их поперечное сечение двухфотонного поглощения  $\sigma^{(2)} = \frac{\beta h\nu}{n} \approx 1,5 \times 10^6 \text{ ГМ}$  ( $1 \text{ ГМ} = 10^{-50} \text{ см}^4 \cdot \text{с} \cdot \text{фотон}^{-1}$ ,  $h\nu$  – энергия фотона,  $n$  – концентрация нанопластинок в коллоидном растворе ( $n \approx 10^{15} \text{ см}^{-3}$ )). Отклонение экспериментальных данных от аппроксимирующей кривой было объяснено тиндалевским рассеянием прошедшего лазерного излучения через коллоидный раствор.

При более высокой максимальной интенсивности возбуждения  $246 \text{ ГВт/см}^2$  было обнаружено, что аналогичная зависимость пропускания коллоидного раствора нанопластинок CdSe/2CdS имеет несимметричную

форму, которая была объяснена влиянием z-сканирования с закрытой (ограниченной) апертурой, возникающим вследствие термоиндуцированной самодефокусировки лазерного излучения прошедшего через коллоидный раствор (рисунок 2). Таким образом, было установлено, что при высокой интенсивности лазерного возбуждения происходило одновременное измерение согласно двум экспериментальным методикам z-сканирования с открытой (красная кривая на рисунке 2) и закрытой (ограниченной) апертурой (зеленая кривая на рисунке 2). Полученная экспериментальная зависимость была аппроксимирована произведением функций (синяя кривая на рисунке 2), соответствующих обоим случаям z-сканирования, и был определен нелинейный показатель преломления  $\gamma \approx 5 \times 10^{-16} \text{ см}^2/\text{Вт}$  из данной аппроксимации. Кроме того, было выявлено, что в области максимальной интенсивности результирующая кривая лежит ниже экспериментально измеренных значений. Данное отклонение было объяснено возможной генерацией вынужденного излучения в нанопластинках.

В разделе 2.7 приводятся выводы ко второй главе.



Красная кривая соответствует методике z-сканирования с открытой апертурой, зеленая кривая – методике z-сканирования с закрытой апертурой и синяя кривая описывает одновременное измерение с помощью двух методик z-сканирования с открытой и закрытой апертурой.

Рисунок 2 – Зависимость нормированного пропускания 1-мм кюветы с коллоидным раствором нанопластинок CdSe/2CdS от отстройки относительно фокуса линзы ( $I_0=246 \text{ ГВт}/\text{см}^2$ ).

**В третьей главе** исследованы фотолюминесцентные свойства в коллоидных растворах нанопластинок на основе селенида кадмия при их высокоинтенсивном двухфотонном лазерном возбуждении вплоть до значений  $450 \text{ ГВт/см}^2$ . Были измерены зависимости интенсивности фотолюминесценции нанопластинок от интенсивности падающего лазерного излучения и концентрационные зависимости интенсивности фотолюминесценции. Выявлены условия роста и тушения фотолюминесценции на вышеуказанных зависимостях.

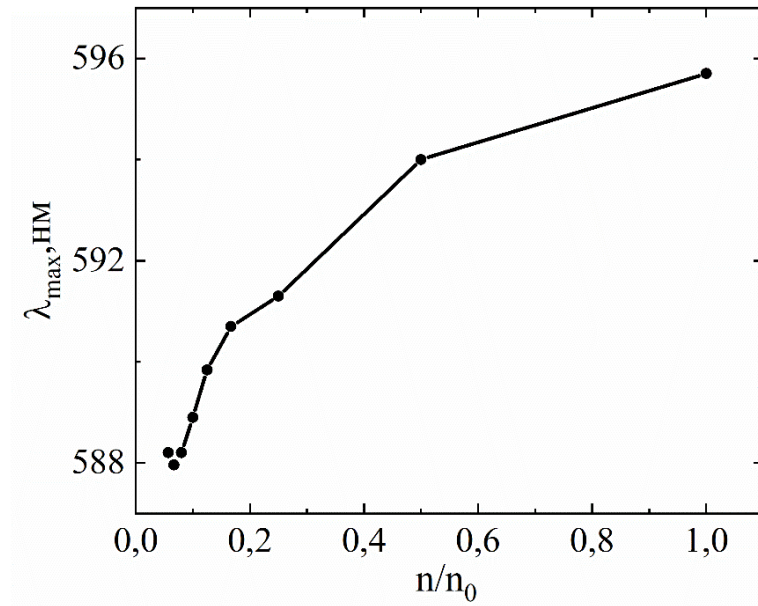
**В разделе 3.1** описывается экспериментальная установка, посредством которой осуществлялось измерение спектров двухфотонной фотолюминесценции в коллоидных растворах нанопластинок CdSe/CdS. В качестве объектов для исследования также были выбраны коллоидные растворы нанопластинок CdSe с двумя монослоями оболочки CdS, поскольку они обладают резонансным экситонным переходом, связанным с легкими дырками ( $11h-1e$ , 536 нм) и практически совпадающим с длиной волны двухфотонного лазерного возбуждения 532 нм.

**В разделе 3.2** приводятся результаты измерений спектров фотолюминесценции коллоидных растворов нанопластинок CdSe/2CdS при различных интенсивностях лазерного возбуждения и концентрациях планарных наноструктур в растворе. Обнаружено, что длина волны максимума интенсивности фотолюминесценции нанопластинок смещается в длинноволновую спектральную область с увеличением их концентрации в растворе (рисунок 3). Длинноволновый сдвиг был объяснен перепоглощением излучения фотолюминесценции самими нанопластинками.

Были получены зависимости интенсивности фотолюминесценции нанопластинок от интенсивности лазерного возбуждения при разных концентрациях наноструктур в растворе (рисунок 4). На данных зависимостях было обнаружено два отличных участка роста. В диапазоне интенсивностей приблизительно до  $200 \text{ ГВт/см}^2$  выявлен нелинейный рост интенсивности фотолюминесценции. При более высоких значениях интенсивности (выше  $230 \text{ ГВт/см}^2$ ) экспериментальные зависимости становятся близкими к линейным. Для более детального анализа рассматриваемых зависимостей были построены их логарифмы (рисунок 5).

Чтобы определить скорости роста зависимостей, каждый из двух вышеуказанных участков был аппроксимирован выражением:

$$\log(I_{\text{ФЛ}}) = \gamma \cdot \log(I_{\text{Возб}}) + \text{const.} \quad (1)$$



$n$  – концентрация наноструктур в коллоидном растворе,  $n_0$  – начальная концентрация наноструктур CdSe/2CdS в растворе (порядка  $10^{15} \text{ см}^{-3}$ ).

Рисунок 3 – Зависимость длины волны максимума интенсивности фотолюминесценции нанопластинок CdSe/2CdS от их относительной концентрации в коллоидном растворе.

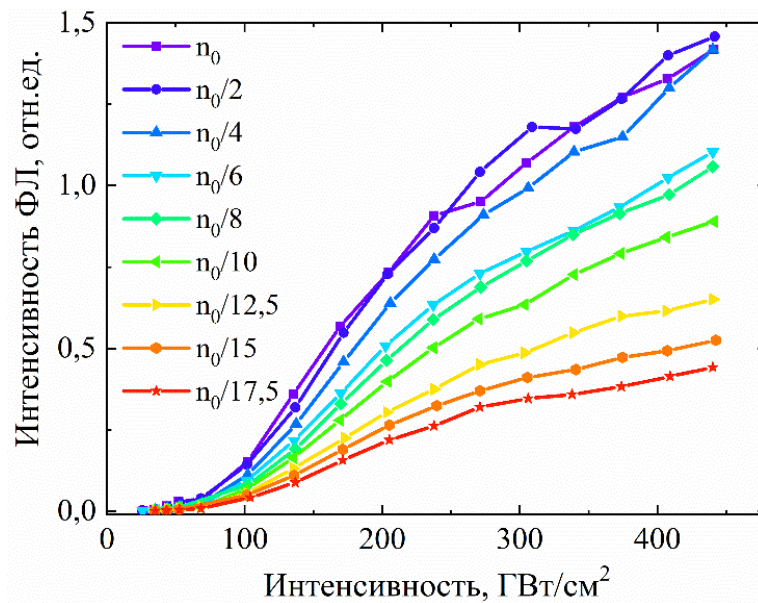


Рисунок 4 – Зависимости интенсивности фотолюминесценции нанопластинок CdSe/2CdS от интенсивности возбуждающих лазерных импульсов для различных концентраций наноструктур в коллоидном растворе.

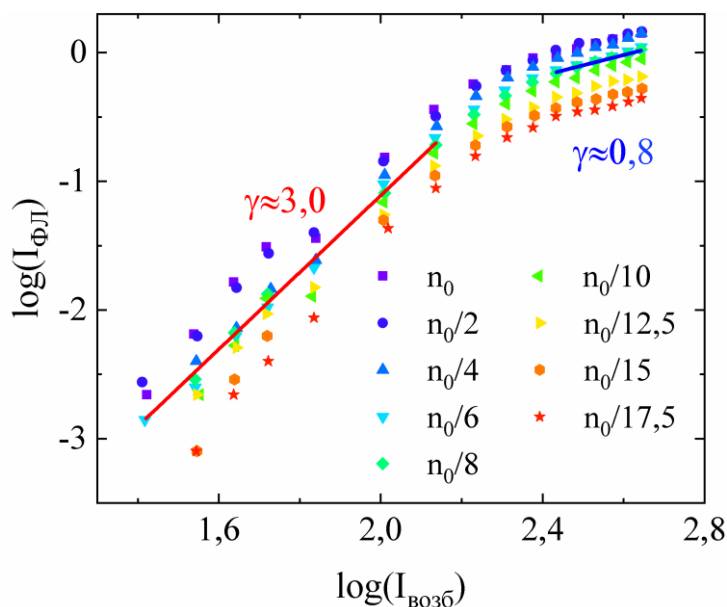


Рисунок 5 – Зависимости логарифма интенсивности фотолюминесценции нанопластинок CdSe/2CdS от логарифма интенсивности возбуждающих лазерных импульсов для различных концентраций наноструктур в коллоидном растворе.

Обнаружено, что измеренные зависимости ниже  $200 \text{ ГВт/см}^2$  описываются степенной функцией с показателем степени  $\gamma$  в диапазоне 2,8-3,1. Поскольку показатели степени имеют близкие значения, то для описания наблюдаемых зависимостей была выбрана степенная функция со средним показателем степени  $\gamma$  около 3,0 (красная линия на рисунке 3.6б). Однако зависимость интенсивности двухфотонной фотолюминесценции нанопластинок от интенсивности лазерного возбуждения экситонов в них обычно описывается квадратичным выражением. Обнаруженное отличие экспериментальной зависимости от теоретической связано с биэкситонным излучением нанопластинок, которое становится основным источником фотолюминесценции в нанопластинках CdSe/CdS при интенсивностях лазерного возбуждения  $30\text{-}200 \text{ ГВт/см}^2$ .

При дальнейшем росте интенсивности показатель степенной зависимости становится меньше единицы (средний показатель степени  $\gamma \approx 0,8$  на рисунке 5), что может быть объяснено увеличением темпа безызлучательной рекомбинации за счет экситон-экситонного взаимодействия (Оже-рекомбинация двух экситонов) и поглощения света на фотовозбужденных носителях (поглощение Друде).

Также была построена зависимость интенсивности фотолюминесценции нанопластинок CdSe/2CdS от их концентрации в коллоидном растворе при фиксированной интенсивности лазерного возбуждения (рисунок 6).

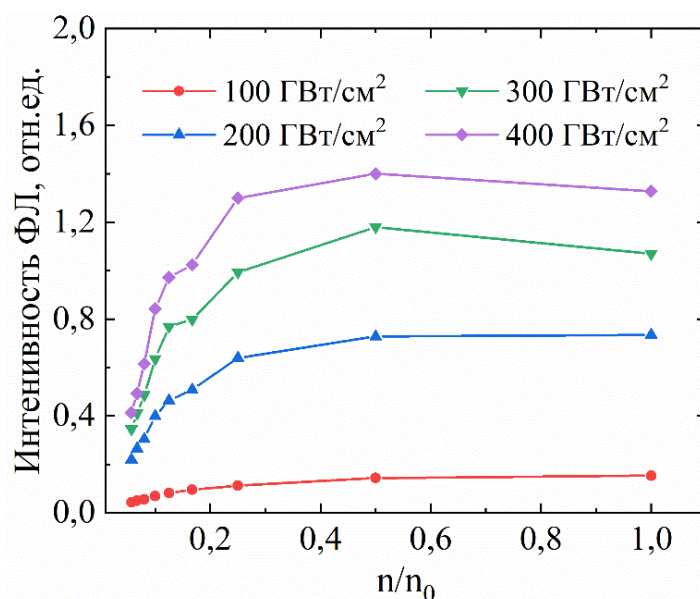


Рисунок 6 – Зависимости интенсивности фотолюминесценции нанопластинок CdSe/2CdS от их относительной концентрации в коллоидном растворе.

При низких концентрациях наноструктур был обнаружен рост интенсивности фотолюминесценции. Однако при средней концентрации нанопластинок интенсивность фотолюминесценции насыщается, что связано с концентрационным тушением фотолюминесценции, возникающим из-за энергетического обмена между двумя близкорасположенными нанопластинками в концентрированном коллоидном растворе и приводящим к безызлучательной рекомбинации в нанопластинках. При максимальной концентрации нанопластинок в растворе и интенсивностях возбуждения 300-400 ГВт/см<sup>2</sup> обнаружено незначительное уменьшение интенсивности фотолюминесценции, которое, вероятно, обусловлено доминирующим механизмом концентрационного тушения фотолюминесценции в высококонцентрированных растворах.

В разделе 3.3 приводятся выводы к главе 3.

**Четвертая глава** посвящена вопросам, связанным с генерацией второй гармоники лазерного излучения в коллоидных растворах нанопластинок CdSe/2CdS и CdSe/3CdS. В главе представлено теоретическое описание рассматриваемого нелинейно-оптического эффекта и исследованы измеренные зависимости излучения второй гармоники нанопластинок селенида кадмия от интенсивности лазерных импульсов. Также были определены особенности генерации второй гармоники в данных нанопластинках.

В разделе 4.1 описана природа генерации второй гармоники лазерного излучения в нелинейной среде. Приведена теоретическая зависимость

интенсивности ее излучения от интенсивности излучения основной лазерной гармоники. Рассматривается роль фазового синхронизма в генерации второй гармоники лазерного излучения.

В разделе 4.2 исследованы особенности генерации второй гармоники лазерного излучения в коллоидных растворах нанопластинок CdSe с двумя и тремя монослоями оболочки CdS. Для изучения генерации второй гармоники в нанопластинках была использована аналогичная экспериментальная установка, что и для измерения их спектров фотолюминесценции.

Были измерены зависимости интенсивности второй гармоники в коллоидных растворах нанопластинок CdSe/3CdS и CdSe/2CdS от интенсивности возбуждающего лазерного излучения, представленные на рисунке 7а,б. Известно, что данные зависимости обычно описываются квадратичным выражением. Однако генерация второй гармоники в коллоидных растворах нанопластинок CdSe/3CdS и CdSe/2CdS осуществлялась в области их сильного поглощения на длине волны 532 нм.

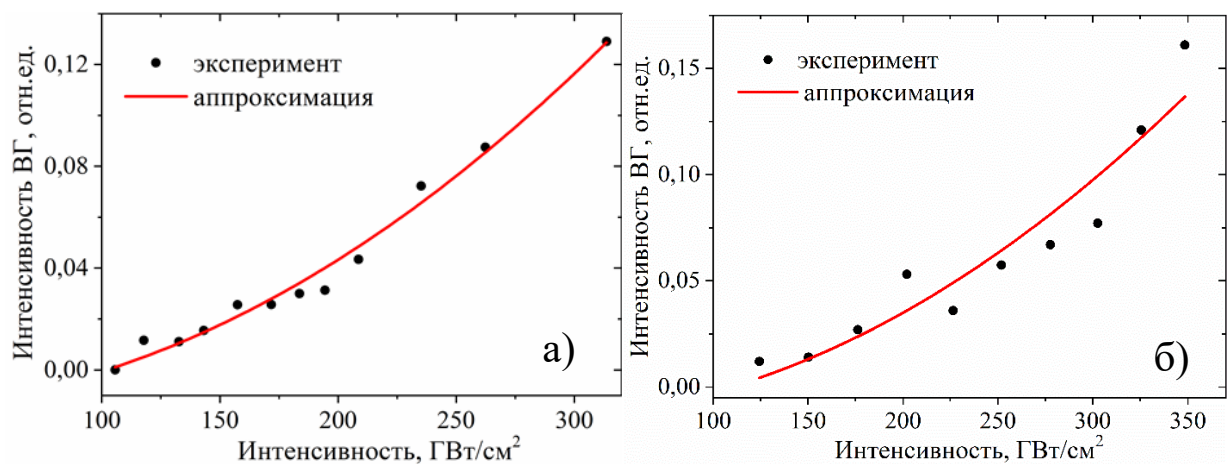


Рисунок 7 – Зависимость интенсивности второй гармоники от интенсивности падающих лазерных импульсов в коллоидном растворе нанопластинок (а) CdSe/3CdS и (б) CdSe/2CdS.

Кроме того, распространение световой волны второй гармоники в коллоидном растворе нанопластинок может сопровождаться её тиндалевским рассеянием. Поэтому полученные зависимости были аппроксимированы модифицированным квадратичным выражением (2) с учетом линейного поглощения излучения  $a$  на длине волны излучения второй гармоники 532 нм и потерь  $b$ , не связанных с поглощением (рассеяние Тиндала):

$$I(2\omega) = a * I^2(\omega) \exp(-a l) - b, \quad (2)$$

где  $a = \frac{2\omega^2 |\chi_{eff}^{(2)}|^2 l^2 \sin^2(\Delta k l)}{n_w^3 c^3 \epsilon_0 (\Delta k l)^2}$  [17] и  $l = 0,1$  см – длина образца.



Необходимым условием генерации второй гармоники в веществе является наличие нелинейной восприимчивости среды второго порядка  $\chi^{(2)}$ . Исследуемые в работе нанопластины обладают кристаллической структурой цинковой обманки. У кристаллов с подобной структурой отсутствует центр инверсии и имеется несколько идентичных компонент восприимчивости второго порядка  $\chi^{(2)}$ . Поверхность нанокристаллов можно рассматривать в качестве еще одного источника второй гармоники из-за отличных от нуля поверхностных компонент  $\chi^{(2)}$  вследствие нарушения кристаллической симметрии на их поверхности. Таким образом, генерация второй гармоники в коллоидных нанопластинках CdSe/CdS обусловлена совокупным излучением второй гармоники от объема и поверхности каждого возбужденного нанокристалла. Кроме того, эффективная генерация второй гармоники в коллоидном растворе нанопластинок CdSe/CdS обеспечивается только частью хаотично ориентированных наноструктур в растворе, удовлетворяющих условию фазового синхронизма основной и второй гармоник лазерного излучения.

В разделе 4.3 представлены выводы к главе 4.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках диссертационной работы были исследованы нелинейно-оптические процессы, индуцированные в коллоидных растворах нанопластинок на основе селенида кадмия в результате двухфотонного взаимодействия возбуждающих лазерных импульсов с их экситонами. Были определены характерные особенности нелинейно-оптических процессов и физические механизмы, ответственные за их появление в нанопластинках. Основные результаты, полученные в ходе диссертационной работы, представлены ниже:

1. Исследованы особенности нелинейного поглощения в коллоидном растворе нанопластинок CdSe/CdS при резонансном двухфотонном возбуждении экситонного перехода, связанного с лёгкими дырками (1h-1e, 536 нм), определен их коэффициент двухфотонного поглощения  $\beta=0,08\pm 0,01$  см/ГВт с поперечным сечением двухфотонного поглощения  $\sigma^{(2)} \approx 1,5 \times 10^6$  ГМ и рассчитан нелинейный показатель преломления  $n_2 \approx -5 \times 10^{-16}$  см<sup>2</sup>/Вт.
2. Обнаружено, что процессы двухфотонного поглощения и самодефокусировки одновременно протекают в коллоидном растворе нанопластинок CdSe/CdS в случае высокоинтенсивного лазерного

- возбуждения (до  $\approx 0,25$  ТВт/см<sup>2</sup>) экситонного перехода, связанного с лёгкими дырками (1h-1e, 536 нм).
3. Выявлен переход от экситонной фотолюминесценции к биэкситонной в коллоидных растворах нанопластинок CdSe/CdS при интенсивностях возбуждающих лазерных импульсов 30-200 ГВт/см<sup>2</sup>.
  4. Установлены условия роста и тушения интенсивности двухфотонной фотолюминесценции в коллоидных растворах нанопластинок CdSe/CdS при различных интенсивностях лазерного возбуждения и концентрациях наноструктур в растворе.
  5. Впервые обнаружена генерация второй гармоники лазерного излучения в нанопластинках на основе селенида кадмия и изучены её особенности.

### СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

- 1) Laktaev I. D., Saidzhonov B.M., Vasiliev R.B., Smirnov A.M., Butov O.V., Second harmonic generation in colloidal CdSe/CdS nanoplatelets //Results in Physics. – 2020. – Т. 19. – С. 103503.
- 2) Laktaev I. D., Przhiialkovskii D. V., Saidzhonov B.M., Vasiliev R.B., Smirnov A.M., Butov O.V., Two-photon exciton absorption in CdSe/CdS nanoplatelets colloidal solution //Semiconductors. – 2020. – Т. 54. – №. 14. – С. 1900-1903.
- 3) Laktaev I. D., Saidzhonov B.M., Vasiliev R.B., Smirnov A.M., Butov O.V., Amplified spontaneous emission in colloidal solutions of two-photon-excited CdSe/CdS nanoplatelets //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2021. – Т. 1851. – №. 1. – С. 012012.
- 4) Laktaev I. D., Saidzhonov B.M., Vasiliev R.B., Smirnov A.M., Butov O.V., Two-photon excited biexciton photoluminescence in colloidal nanoplatelets CdSe/CdS //Journal of Luminescence. – 2022. – Т. 252–С. 119414.
- 5) Laktaev I. D., Przhiialkovskii D. V., Saidzhonov B.M., Vasiliev R.B., Smirnov A.M., Butov O.V., Two-photon exciton absorption in CdSe/CdS nanoplatelets colloidal solution // Proceedings of 28th Int. Symp. «Nanostructures: Physics and Technology». — Ioffe Institute, RAS, 2020. — С. 208-209.
- 6) Лактаев И. Д., Саиджонов Б.М., Васильев Р.Б., Смирнов А.М., Бутов О.В., Усиленное спонтанное излучение в коллоидных растворах нанопластинок CdSe/CdS при их двухфотонном возбуждении //Физика полупроводников и наноструктур, полупроводниковая опто-и наноэлектроника. тезисы докладов 22-ой Всерос. науч. молодежн. конф. – ПОЛИТЕХ-ПРЕСС, 2020. – С. 62.
- 7) Лактаев И. Д. Двухфотонное поглощение в коллоидных растворах нанопластинок CdSe/CdS/ZnS // Материалы Международного

молодежного научного форума «ЛЮМОНОСОВ-2020» – МАКС Пресс, 2020.

- 8) Laktaev I. D., Saidzhonov B.M., Vasiliev R.B., Smirnov A.M., Butov O.V., Second harmonic generation in colloidal solution of heterostructured CdSe/CdS quantum wells // *Nonlinear Optics and Applications XII*. – International Society for Optics and Photonics, 2021. – Т. 11770. – С. 117700Z.
- 9) Лактаев И. Д. Нелинейно-оптические процессы в коллоидных растворах полупроводниковых наноструктур // *Сборник тезисов шестого Всероссийского молодежного научного форума «Наука будущего-наука молодых»* – ООО «Инконсалт К», 2021– С. 130.

### СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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. – Т. 115, № 19. – С. 8706-8715.
2. Talapin D. V., Lee J.-S., Kovalenko M. V., Shevchenko E. V. Prospects of colloidal nanocrystals for electronic and optoelectronic applications // *Chemical reviews*. – 2010. – Т. 110, № 1. – С. 389-458.
3. García de Arquer F. P., Talapin D. V., Klimov V. I., Arakawa Y., Bayer M., Sargent E. H. Semiconductor quantum dots: Technological progress and future challenges // *Science*. – 2021. – Т. 373, № 6555. – С. eaaz8541.
4. Pietryga J. M., Park Y.-S., Lim J., Fidler A. F., Bae W. K., Brovelli S., Klimov V. I. Spectroscopic and device aspects of nanocrystal quantum dots // *Chemical reviews*. – 2016. – Т. 116, № 18. – С. 10513-10622.
5. Ithurria S., Dubertret B. Quasi 2D colloidal CdSe platelets with thicknesses controlled at the atomic level // *Journal of the American Chemical Society*. – 2008. – Т. 130, № 49. – С. 16504-16505.
6. Ithurria S., Tessier M., Mahler B., Lobo R., Dubertret B., Efros A. L. Colloidal nanoplatelets with two-dimensional electronic structure // *Nature materials*. – 2011. – Т. 10, № 12. – С. 936-941.
7. Prudnikau A., Chuvilin A., Artemyev M. CdSe–CdS nanoheteroplatelets with efficient photoexcitation of central CdSe region through epitaxially grown CdS wings // *Journal of the American Chemical Society* – 2013. – Т. 135, № 39. – С. 14476-14479.
8. Mahler B., Nadal B., Bouet C., Patriarche G., Dubertret B. Core/shell colloidal semiconductor nanoplatelets // *Journal of the American Chemical Society*. – 2012. – Т. 134, № 45. – С. 18591-18598.
9. Tessier M., Mahler B., Nadal B., Heuclin H., Pedetti S., Dubertret B. Spectroscopy of colloidal semiconductor core/shell nanoplatelets with high quantum yield // *Nano letters*. – 2013. – Т. 13, № 7. – С. 3321-3328.

10. Yu J., Chen R. Optical properties and applications of two-dimensional CdSe nanoplatelets // *InfoMat*. – 2020. – T. 2, № 5. – C. 905-927.
11. Smirnov A., Golinskaya A., Przhiyalkovskii D., Kozlova M., Saidzhonov B., Vasiliev R., Dneprovskii V. Resonant and Nonresonant Nonlinear Absorption in Colloidal Core/Shell Semiconductor Nanoplatelets // *Semiconductors*. – 2018. – T. 52, № 14. – C. 1798-1800.
12. Smirnov A. M., Golinskaya A. D., Zharkova E., Kozlova M. V., Saidzhonov B. M., Vasil'ev R., Dneprovskii V. S. Saturation of exciton absorption in CdSe/CdS nanoplatelets under transient excitation conditions // *JETP Letters*. – 2019. – T. 109, № 7. – C. 454-459.
13. Smirnov A. M., Golinskaya A. D., Saidzhonov B. M., Vasiliev R. B., Mantsevich V. N., Dneprovskii V. S. Exciton-exciton interaction and cascade relaxation of excitons in colloidal CdSe nanoplatelets // *Journal of Luminescence*. – 2021. – T. 229. – C. 117682.
14. Smirnov A. M., Golinskaya A. D., Saidzhonov B. M., Vasiliev R. B., Mantsevich V. N., Dneprovskii V. S. Phonon-assisted exciton absorption in CdSe/CdS colloidal nanoplatelets // *JETP Letters*. – 2019. – T. 109, № 6. – C. 372-376.
15. Wang X., Zeng Z., Zhuang X., Wackenhut F., Pan A., Meixner A. J. Second-harmonic generation in single CdSe nanowires by focused cylindrical vector beams // *Optics letters*. – 2017. – T. 42, № 13. – C. 2623-2626.
16. Jacobsohn M., Banin U. Size dependence of second harmonic generation in CdSe nanocrystal quantum dots // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2000. – T. 104, № 1. – C. 1-5.
17. *Laser spectroscopy*. / Demtröder W.: Springer, 1982.