

Минобрнауки России
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
ИНСТИТУТ РАДИОТЕХНИКИ И ЭЛЕКТРОНИКИ
им. В.А. КОТЕЛЬНИКОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН)

На правах рукописи



ЛАКТАЕВ ИВАН ДМИТРИЕВИЧ

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

1.3.8 – Физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук
Бутов Олег Владиславович

Москва – 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ЭФФЕКТЫ В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОПЛАСТИНКАХ СЕЛЕНИДА КАДМИЯ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)	14
1.1 Размерное квантование в нанопластинках	14
1.2 Экситоны в квантовых ямах	17
1.3 Оптические свойства нанопластинок	19
1.3.1 Нанопластинки без оболочки	19
1.3.2 Нанопластинки с оболочкой	26
1.4 Нелинейно-оптические эффекты в нанопластинках	32
1.5 Практическое применение нанопластинок	37
1.6 Выводы к первой главе	40
ГЛАВА 2. ОСОБЕННОСТИ ДВУХФОТОННОГО ПОГЛОЩЕНИЯ В КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРАХ НАНОПЛАСТИНОК CDSE/CDS	41
2.1 Характеризация исследуемых нанопластинок.....	41
2.1.1 Синтез коллоидных нанопластинок	41
2.1.2 Спектры поглощения нанопластинок	42
2.2 Двухфотонное поглощение в квантовых ямах.....	45
2.3 Самофокусировка и самодефокусировка лазерного излучения.....	47
2.4 Установка для измерения двухфотонного поглощения в коллоидных нанопластинках CdSe/CdS	49
2.5 Линейный спектр поглощения коллоидного раствора исследуемых нанопластинок CdSe/CdS.....	53
2.6 Результаты измерений нелинейного поглощения в двухфотонно возбужденных нанопластинках CdSe/CdS	55
2.7 Выводы ко второй главе	59

ГЛАВА 3 ДВУХФОТОННАЯ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРАХ НАНОПЛАСТИНОК СЕЛЕНИДА КАДМИЯ.....	60
3.1 Экспериментальные образцы и установка для измерения их спектров фотолюминесценции	60
3.2 Двухфотонная фотолюминесценция нанопластинок при различных интенсивностях возбуждения и концентрациях.....	62
3.3 Выводы к третьей главе.....	71
ГЛАВА 4. ГЕНЕРАЦИЯ ВТОРОЙ ГАРМОНИКИ В ДВУХФОТОННО ВОЗБУЖДЕННЫХ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРАХ НАНОПЛАСТИНОК CDSE/CDS	73
4.1 Генерация второй гармоники.....	73
4.2 Экспериментальное исследование генерации второй гармоники в нанопластинках CdSe/CdS.....	76
4.3 Выводы к четвертой главе.....	80
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	81
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	83

ВВЕДЕНИЕ

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) [5-7]. 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 $1 \text{ ГМ} = 10^{-50} \text{ см}^4 \cdot \text{с} \cdot \text{фотон}^{-1}$) [7-9] 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 [10-13]. Особенностью данных структур является зависимость их оптических свойств от геометрических размеров оболочки CdS [11, 14]. Нанопластинки CdSe/CdS имеют схожие оптические свойства с обычными нанопластинками CdSe, но в отличии от них гетероструктурные нанопластинки CdSe/CdS характеризуются

высоким квантовым выходом и фотостабильностью [15-17]. 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 [18-24], экситон-экситонное [25, 26] и экситон-фононное взаимодействие [27, 28]. 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 [8, 15-17, 29-31]. 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 [32-38], 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.

Цель и задачи диссертационной работы:

Целью настоящей 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 работы:

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} см⁴ с·фотон⁻¹) и рассчитан нелинейный показатель преломления $n_2 \approx -5 \times 10^{-16}$ см²/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/см²) 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} см⁴ с·фотон⁻¹) 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/см²) сопровождается процессом самодефокусировки (нелинейный показатель преломления $n_2 \approx -5 \times 10^{-16}$ см²/Вт), проявляющимся в ассиметричной 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/см² 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 (1lh-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.

Статьи в рецензируемых журналах:

A1. 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.

A2. Laktaev I. D., Przhialkovskii 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.

A3. 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.

A4. 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.

Публикации в материалах конференции:

A5. Laktaev I. D., Przhialkovskii 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.

A6. 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.

A7. Лактаев И. Д. Двухфотонное поглощение в коллоидных растворах нанопластинок CdSe/CdS/ZnS // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2020» – МАКС Пресс, 2020.

A8. 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.

A9. 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.

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.

Объем и структура диссертационной работы

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

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 и влияние кулоновского взаимодействия между электроном и дыркой на их оптоэлектронные свойства. Приводится описание основных нелинейно-оптических эффектов в коллоидных растворах нанопластинок селенида кадмия, отмечены их

характерные особенности. В конце первой главы представлены возможные практические применения нанопластинок.

Во второй главе рассматривается процесс нелинейного поглощения при двухфотонном возбуждении экситонных переходов в коллоидном растворе нанопластинок CdSe/2CdS и влияние на данный процесс нелинейной рефракции, возникающий вследствие интенсивного лазерного воздействия на наноструктуры. Также описан процесс синтеза исследуемых планарных наноструктур, представлена их характеристика и детали используемых экспериментальных установок для измерения их линейного и двухфотонного поглощения.

В третьей главе представлено исследование фотолюминесцентных свойств в коллоидных растворах нанопластинок на основе селенида кадмия при их высокоинтенсивном двухфотонном лазерном возбуждении вплоть до значений 450 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.

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.

ГЛАВА 1. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ЭФФЕКТЫ В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОПЛАСТИНКАХ СЕЛЕНИДА КАДМИЯ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)

1.1 Размерное квантование в нанопластинках

Нанопластинка является низкоразмерной 2D-структурой, состоящей из нескольких последовательно синтезированных атомарных слоев [5-7]. Поскольку толщина нанопластинки сравнима с длиной волны де Бройля носителя заряда, то в ней возникает квантовое ограничение движения носителей заряда в поперечном направлении. В латеральных же направлениях сохраняется квазинепрерывное движение носителей заряда, как в случае трехмерной полупроводниковой структуры.

Для определения энергетического спектра носителей заряда в нанопластинках рассмотрим задачу об электроны и дырке в потенциальной яме с бесконечно высоким барьером вблизи точки $k = 0$. Для решения данной задачи воспользуемся одномерным стационарным уравнением Шредингера:

$$\widehat{H} \psi_n = E_n \psi_n, \quad (1.1)$$

где \widehat{H} – оператор Гамильтона, ψ_n – волновая функция носителя заряда, E_n – энергетический спектр носителя заряда. В случае электрона гамильтониан имеет вид: $\widehat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{dz^2}$, где \hbar – постоянная Планка, m_e – эффективная масса электрона. Тогда дискретные энергетические уровни электрона в квантовой яме определяются: $E_n^e = \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{2m_e d^2}$, где d – толщина квантовой ямы, n – номер энергетического уровня электрона в квантовой яме [39].

В случае тяжелой и легкой дырки (пренебрегая спин-орбитально отщепленной валентной подзоной) гамильтониан описывается выражением (гамильтониан Латтинжера) [39, 40]:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \left[\left(\gamma_1 + \frac{5}{2}\gamma_2 \right) k^2 - 2\gamma_2 (k_x^2 J_x^2 + k_y^2 J_y^2 + k_z^2 J_z^2) - 4\gamma_3 \{k_x \cdot k_y\} \{J_x J_y + \dots\} \right], \quad (1.2)$$

где m_0 – масса свободного электрона, $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ – параметры Латтинжера, $k_{(x,y,z)}$ – проекции квазиволнового вектора, $J_{(x,y,z)}$ – проекции углового момента, символ антикоммутиации $\{\cdot\}$: $\{k_x \cdot k_y\} = k_x \cdot k_y + k_y \cdot k_x$. В сферическом приближении ($\gamma_2 = \gamma_3 = \bar{\gamma}$) без учета искривления валентной зоны энергетические уровни легких и тяжелых дырок имеют вид [39, 41]:

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

В результате в центре зоны Бриллюэна ($k = 0$) снимается вырождение валентной подзоны легких и тяжелых дырок, и энергия электронно-дырочных переходов выглядит следующим образом:

$$E_{v_{hh}^{lh} \rightarrow c} = E_g + E_e^n + E_{(lh)h}^n = E_g + \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{2m_e^* d^2} + \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{2m_0 d^2} (\gamma_1 \pm 2\bar{\gamma}), \quad (1.3)$$

где E_g – ширина запрещенной зоны объемного полупроводника. При этом в квантовой яме оптические переходы разрешены только между состояниями электрона и дырки с одинаковым главным квантовым числом ($\Delta n = 0$).

Схема зонной структуры полупроводниковых наноструктур планарной геометрии на примере нанопластинок CdSe представлена на рисунке 1.1. В центре зоны Бриллюэна (точка $k = 0$) валентная зона расщепляется на верхнюю четырехкратно и нижнюю двукратно вырожденные подзоны, разделенные между собой энергией спин-орбитального взаимодействия. Как обсуждалось выше, в случае 2D-структуры в точке $k = 0$ снимается четырехкратное вырождение дырочного мультиплета с полным угловым моментом $J = 3/2$ и появляются две двукратно вырожденные подзоны тяжелых дырок с проекцией углового момента $J_z = \pm 3/2$ и легких дырок с проекцией $J_z = \pm 1/2$ вследствие квантования энергетических уровней носителей заряда в нанопластинках.

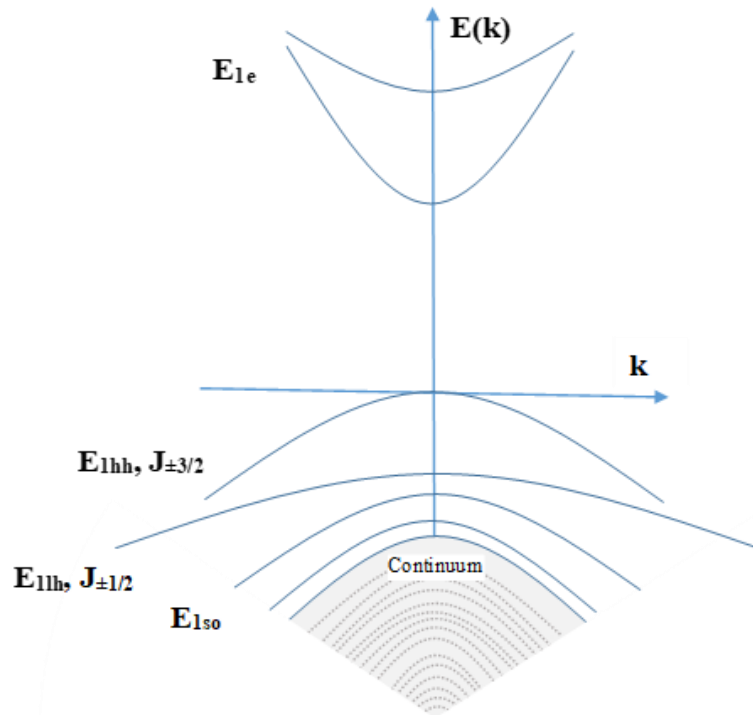


Рисунок 1.1 – Схема зонной структуры нанопластинок CdSe (кристаллическая структура сфалерит).

Кроме энергетического спектра у нанопластинок претерпевает серьезное изменение энергетическая плотность состояний, которая становится ступенчатой (рисунок 1.2) [42]:

$$\rho^{2D}(E) = \frac{m}{\pi \hbar^2} \sum_n \Theta(E - E_g - E_e^n - E_h^n), \quad (1.4)$$

где $\Theta(E)$ – функция Хевисайда. На рисунке 1.2 можно заметить, что энергетическая плотность состояний объемной структуры (пунктирная линия) огибает «ступенки» и касается их углов. С утолщением двумерной структуры частота таких касаний увеличивается до тех пор, пока при определенной толщине наноструктуры (обычно несколько нм) ее плотность энергетических состояний не перейдет в плотность состояний, характерную для объемной структуры [43].

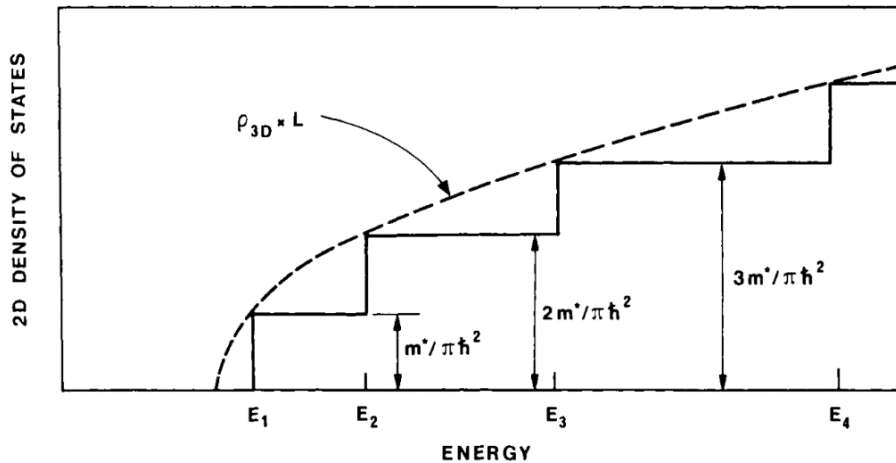


Рисунок 1.2 – Энергетическая плотность состояний в двумерных структурах и ее сравнение с аналогичной плотностью для трехмерной структуры [42].

1.2 Экситоны в квантовых ямах

В результате кулоновского взаимодействия между дыркой и электроном в полупроводниках возникает водородоподобное связанное состояние, которое принято называть экситоном. Ввиду наномасштабного размера полупроводниковой нанопластинки кулоновское взаимодействие оказывает существенное влияние на ее оптоэлектронные свойства, поэтому для их корректного описания необходимо учитывать вклад экситонов. Экситон характеризуется в пространстве двумерным эффективным боровским радиусом $a_B^{2D} = \varepsilon \frac{m_0}{m_{eh}} a_B$ (m_0 – масса свободного электрона, $m_{eh} = \frac{m_e m_h}{m_e + m_h}$ – приведенная эффективная масса электрона m_e и дырки m_h). Например, a_B^{2D} в нанопластинках CdSe варьируется в диапазоне 3,5-4,1 нм [44, 45]. Энергия связи экситона в нанопластинках пропорциональна эффективной энергии Ридберга $Ry^* = \frac{m_{eh}}{m_0 \varepsilon^2} Ry$ ($Ry = 13,6$ эВ) и варьируется от 100 до 400 мэВ [44, 46-50]. Энергетический спектр 2D-экситона описывается согласно выражению [51, 52]:

$$E_n^{2D} = -\frac{Ry^*}{\left(n - \frac{1}{2}\right)^2}, n = 1, 2, 3 \dots \quad (1.5)$$

Энергия основного экситонного состояния в 2D-структуре увеличивается в 4 раза по сравнению с аналогичным состоянием в объемном материале (энергетический спектр экситона в трехмерном случае $E_n^{3D} = -\frac{Ry^*}{n^2}, n = 1, 2, 3 \dots$). Поэтому экситонные состояния в нанопластинках можно экспериментально обнаружить даже при комнатной температуре в отличие от 3D-структуры [53, 54]. Существует несколько причин более высокой энергии связи в нанопластинках [49]:

- 1) Большая эффективная масса электрона ввиду непараболичности зоны проводимости.
- 2) Уменьшение размерности структуры.
- 3) Диэлектрическое усиление экситонов.

Также в теоретических и экспериментальных работах было показано, что энергия связи экситонов уменьшается с ростом диэлектрической проницаемости окружающей среды и толщины нанопластинок [44, 49].

Кроме того, сравнение теоретических и экспериментальных величин энергии связи экситонов, полученных в реальных квантовых ямах, показало, что поведение экситонов в таких структурах не может быть корректно описано в рамках простых 2-D и 3-D моделей [55]. Поэтому было предположено, что 2D-экситон находится в некотором пространстве дробной размерности $2 < \alpha < 3$ (при этом величина α определяется свойствами исследуемой структуры). В работе [56] была решена задача о кулоновском взаимодействии частиц в дробном пространстве и определен энергетический спектр экситонных состояний в таком пространстве:

$$E_n^{(\alpha D)} = -\frac{Ry^*}{\left(n + \frac{\alpha-3}{2}\right)^2}. \quad (1.6)$$

Таким образом, кулоновское взаимодействие между электроном и дыркой в нанопластинках имеет огромное значение и необходимо его учитывать, а выражение (1.3), соответствующее энергии электронно-

дырочных переходов в нанопластинках, преобразуется в выражение (1.7) с учетом экситонных состояний:

$$E_{v_{hh}^{lh} \rightarrow c} = E_g + E_e^n + E_{(lh)h}^n + E_n^{2D}. \quad (1.7)$$

1.3 Оптические свойства нанопластинок

1.3.1 Нанопластинки без оболочки

Поскольку коэффициент оптического поглощения прямо пропорционален энергетической плотности состояний, то спектр оптического поглощения нанопластинок имеет ступенчатый вид с дополнительными пиками, соответствующими электронно-дырочным (экситонным) переходам из валентных подзон тяжелых и легких дырок в зону проводимости в нанопластинках (экситонные состояния легких и тяжелых дырок обозначены L и H на рисунке 1.3 соответственно). Интенсивные экситонные пики поглощения на спектре свидетельствуют о высокой энергии связи экситонов в нанопластинках при комнатной температуре ввиду квантово-размерного эффекта и диэлектрического усиления экситонов [44, 49, 57-61]. Также на спектрах поглощения некоторых нанопластинок можно обнаружить третий пик, который связан с электронно-дырочным переходом из спин-орбитально отщепленной валентной подзоны в подзону проводимости [62]. С увеличением толщины нанопластинок экситонные пики сдвигаются в низкоэнергичную область вследствие уменьшения ширины эффективной запрещенной зоны [7]. При этом сдвиг экситонного пика в низкоэнергичную область, связанный с переходом носителем заряда из подзоны легких дырок в зону проводимости, происходит быстрее по сравнению со сдвигом пика поглощения экситонов тяжелых дырок вследствие сильной непараболичности энергетического спектра подзоны легких дырок [7].

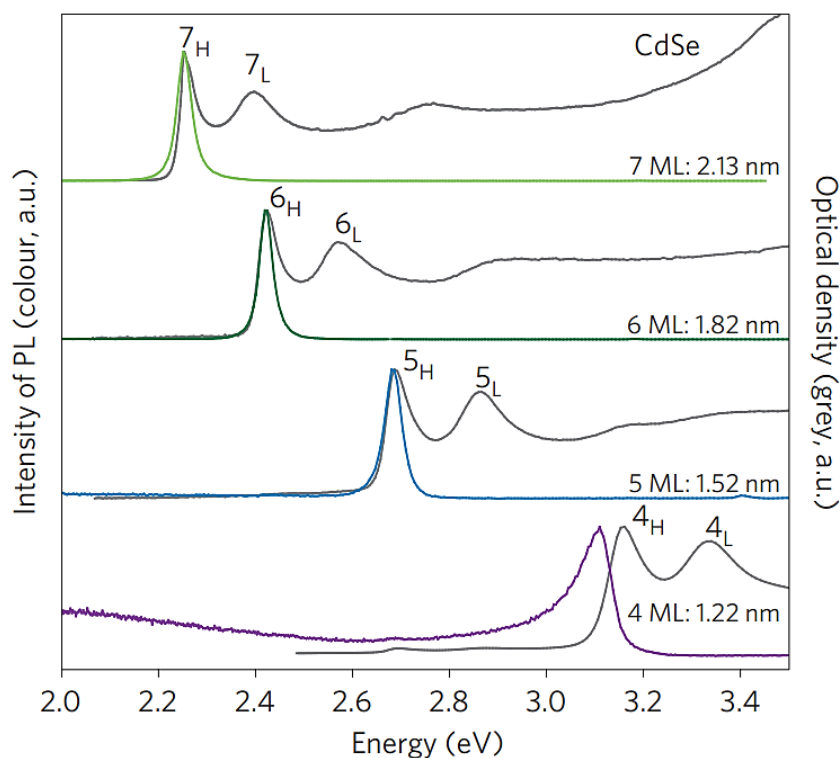


Рисунок 1.3 – Спектры поглощения и фотолюминесценции нанопластинок CdSe различной толщины [7].

Нанопластины обладают большим поперечным сечением поглощения благодаря гигантской силе осциллятора [7, 63, 64]. Большое поперечное сечение является одной из причин их высокого оптического усиления [65]. Например, поперечное сечение поглощения нанопластинок, растворенных в гексане, составляет $\sim 2,5 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2$ на длине волны возбуждения 400 нм [45], что примерно на 1 порядок больше, чем у сферических наноструктур с аналогичным составом на той же длине волны [66]. В работе [63] было продемонстрировано влияние латеральных размеров наноструктуры на поперечное сечение поглощения. Было обнаружено, что с ростом площади нанопластинок поперечное сечение поглощения увеличивается, что следует из линейной зависимости поперечного сечения поглощения наноструктуры от ее объема [63] (рисунок 1.4а). В то же время была исследована зависимость коэффициента собственного поглощения (коэффициент собственного поглощения определяется как отношение поперечного сечения поглощения к объему наноструктуры) от геометрической формы различных нанокристаллов

[64] (рисунок 1.4б). Было установлено, что нанопластины обладают более высоким собственным поглощением по сравнению с квантовыми точками и наностержнями. Кроме того, в работе [67] обнаружено, что коэффициент собственного поглощения у нанопластинок, состоящих из 2 монослоев, выше, чем у более толстых нанопластинок. Увеличение собственного поглощения в тонких наноструктурах связано с более глубоким проникновением оптического поля внутрь структуры из-за их небольшой толщины [64] и более высокой энергии связи экситона ввиду уменьшения диэлектрической проницаемости [7].

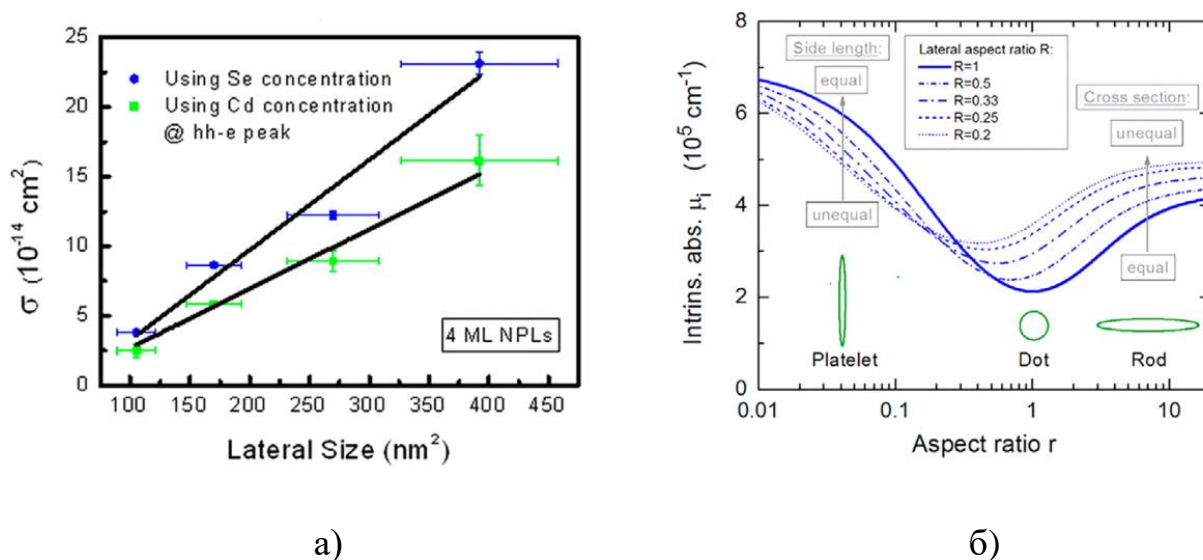


Рисунок 1.4 – (а) Зависимость поперечного сечения поглощения экситонов тяжелых дырок от латеральных размеров нанопластинок толщиной 4 монослоя [63]. (б) Зависимость коэффициента собственного поглощения наноструктур от их формы [64].

Для нанопластинок характерен узкий спектр фотолюминесценции с шириной до 50 мэВ при комнатной температуре и отсутствие его неоднородного уширения вследствие малой размерной дисперсии синтезированных наноструктур (рисунок 1.5а) [7, 45, 68]. Отсутствие неоднородного уширения спектра фотолюминесценции также подтверждается тем, что пик на ее спектре лучше аппроксимируется с помощью функции Лоренца, чем Гаусса [69]. Длина волны максимума фотолюминесценции нанопластинок сдвигается в красную спектральную область с их утолщением

(рисунок 1.5а) [7, 62]. Квантовый выход фотолюминесценции в нанопластинках без оболочки может достигать 50% [7, 45]. Также в нанопластинках была обнаружена малая величина стоксова сдвига (порядка 7 мЭВ) из-за небольшого энергетического зазора между «светлым» и «темным» экситонными состояниями [70]. Однако в нанопластинках CdSe с толщиной 4 монослоя был обнаружен более значительный стоксов сдвиг 70 мЭВ (рисунок 1.3) [7]. Вероятно, такое смещение связано с влиянием дефектов и лигандов, которое существенно при очень малой толщине структуры. Наряду с основным пиком фотолюминесценции в тонких (толщина менее 3 монослоев) нанопластинках CdSe присутствует широкая полоса излучения в длинноволновой области, связанная с люминесценцией поверхностных дефектов (рисунок 1.5б) [5, 67, 71-75].

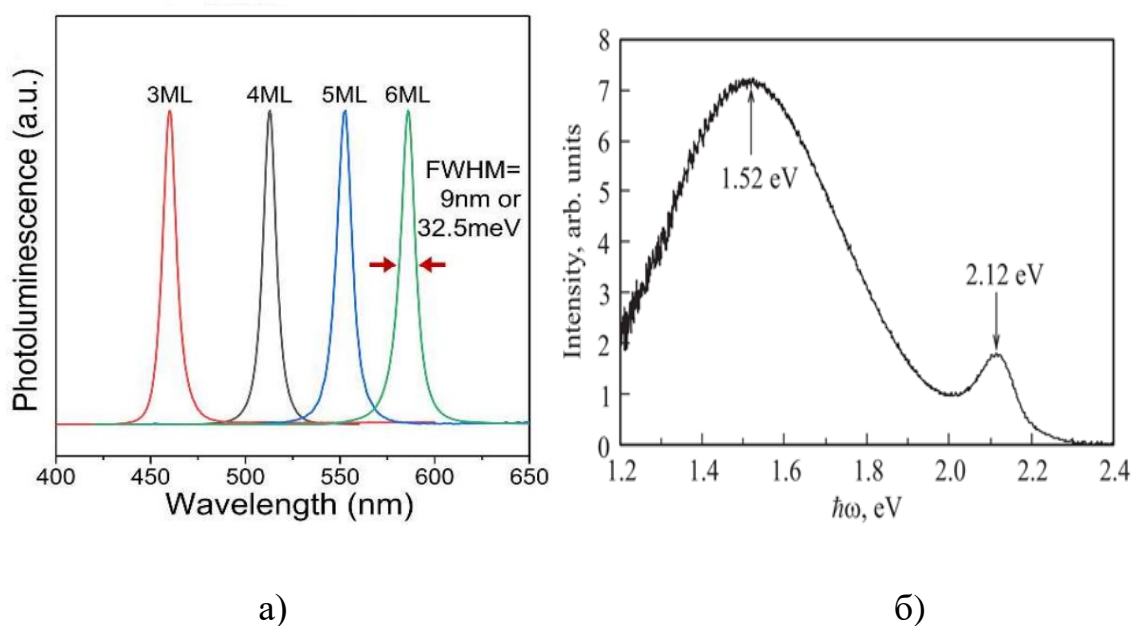


Рисунок 1.5. (а) Спектр фотолюминесценции нанопластинок CdSe толщиной 3-6 монослоя [62]. (б) Спектр фотолюминесценции нанопластинок CdSe толщиной 1,5 нм. 2.12 эВ-межзонная люминесценция, 1,52 эВ-люминесценция поверхностных дефектов [75].

Кроме того, при низких температурах на спектральной линии фотолюминесценции нанопластинок появляется низкоэнергетический пик (пик без обозначения на рисунке 1.6). В литературе представлены различные

теории происхождения низкоэнергетического пика. Тессье с коллегами [76] считали, что низкоэнергетический пик появляется благодаря рекомбинации экситонов из-за взаимодействия с продольным оптическим фононом. Другая группа исследователей полагала, что два пика соответствуют s- и p-состояниям экситонов [77]. Также появление низкоэнергетического пика связывали с эксимероподобным излучением [78]. В 2019 году была предложена еще одна теория происхождения низкоэнергетического пика. По мнению некоторых исследователей, этот пик обуславливается излучением поверхностных состояний нанопластины [79]. Однако на сегодняшний день установлено, что истиной причиной возникновения низкоэнергетического пика на спектре фотолюминесценции при низких температурах является излучение заряженных экситонов (трионов) в нанопластинках [68, 80-83].

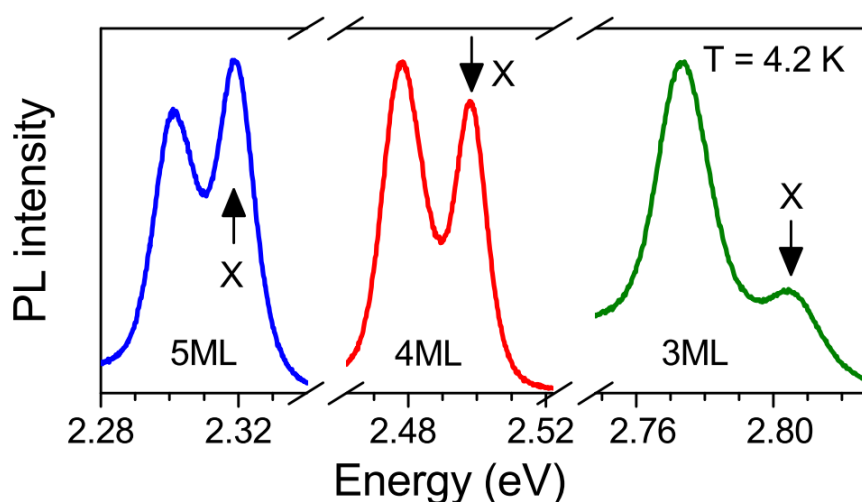


Рисунок 1.6 – Спектр фотолюминесценции нанопластинок различной толщины при 4,2 К (X обозначены пики, соответствующие излучению экситонного состояния) [68].

Еще одним эффектом, обнаруженным в нанопластинках CdSe, является мерцание фотолюминесценции. Впервые данное явление было обнаружено в работе [45]. Суть эффекта заключается в следующем: при непрерывном освещении нанопластинка периодически переключается между двумя состояниями: безызлучательным (OFF-интервалы) и излучательным (ON-интервалы) (рисунок 1.7а). Причем переключение между этими

состояниями происходит случайным образом. Времена этих интервалов составляют от нескольких микросекунд до сотен миллисекунд. Распределение OFF-интервалов описывается степенной зависимостью (рисунок 1.7б), как в случае сферических наноструктур [84]. В работе [45] было установлено, что характер данного явления не зависит от формы наноструктуры. Наблюдаемый эффект может быть связан с тем, что дефекты на поверхности наноструктуры переходят в заряженное состояние благодаря захвату носителей заряда и перестают излучать до того момента времени (OFF-интервалы), пока данное состояние не станет снова электрически-нейтральным. Влияние заряженных поверхностных ловушек на динамику мерцания фотолуминесценции нанопластинок подтверждается результатами, полученными в ходе исследования [85].

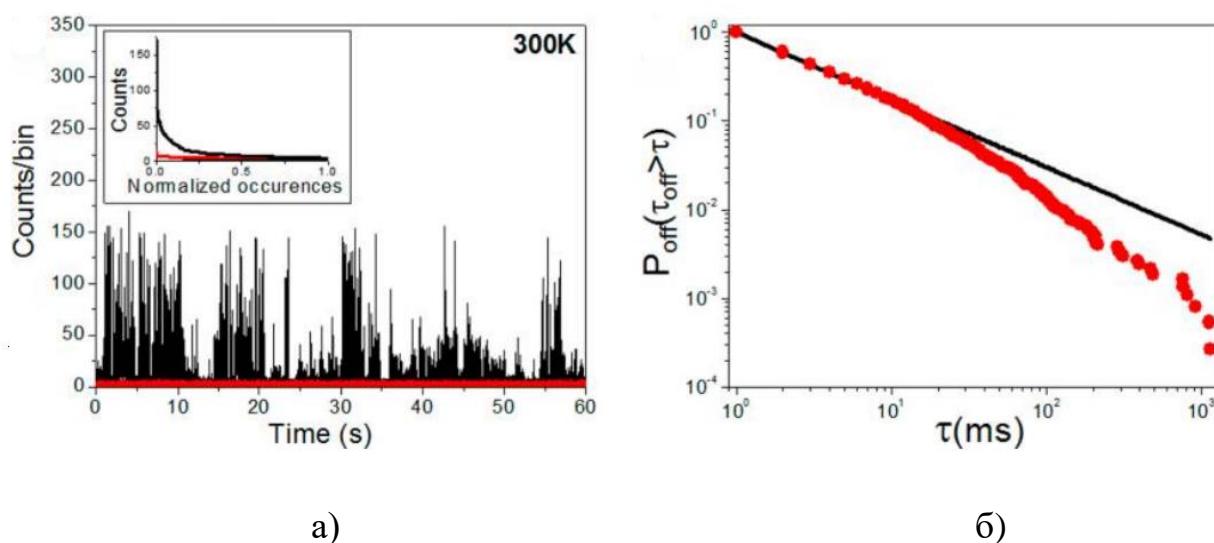


Рисунок 1.7 – (а) Зависимость количества мерцаний одиночной нанопластины от времени измерения при комнатной температуре (черный) и соответствующий фоновый шум (красный). 1 бин соответствует 1 мс [45].

(б) Распределение OFF-интервалов в логарифмическом масштабе (красные точки). Черная линия соответствует степенной функции с показателем 0,76, аппроксимирующей распределение OFF-интервалов [45].

Кинетика носителей зарядов в нанопластинках была исследована в нескольких работах [7, 44, 45, 86-88]. Было установлено, что время термализации возбужденных электронов в зоне проводимости составляет

10^{-12} - 10^{-10} с (рисунок 1.8а) [86-88]. Причем скорость внутризонной релаксации носителей в нанопластинках значительно превышает аналогичную скорость в квантовых точках из-за отсутствия так называемого эффекта «фононного бутылочного горлышка», характерного для квантовых точек [87, 89]. Также в нескольких работах [9, 44, 45, 70, 85, 90-92] было показано, что распад фотолюминесценции нанопластинок описывается мультиэкспоненциальным законом. Это объясняется тем, что помимо рекомбинации экситона в основное состояние существует механизм распада экситона через дефектное состояние, где происходит захват носителя заряда экситона на поверхностный дефект или Оже-рекомбинация экситона путем возбуждения уже захваченного поверхностного заряда в валентную зону или зону проводимости [91]. Было показано, что одна часть экситонов распадается через дефектное состояние за несколько сотен пикосекунд (быстрый распад). А другая часть экситонов рекомбинирует в основном состоянии за несколько наносекунд (медленный распад). Таким образом, распад фотолюминесценции нанопластинок описывается биэкспоненциальной функцией с двумя временными компонентами. Впрочем, в некоторых работах выделяют большее количество временных компонент распада фотолюминесценции [45, 90]. Температурная зависимость времени жизни фотолюминесценции в нанопластинках представлена на рисунке 1.8б. При комнатной температуре время жизни фотолюминесценции нанопластинок составляет несколько наносекунд. Однако при гелиевых температурах время жизни фотолюминесценции нанопластинок уменьшается и становится ниже одной наносекунды, что на два порядка меньше, чем у квантовых точек при аналогичных температурах [70, 93, 94]. Кроме того, по мере понижения температуры время жизни фотолюминесценции уменьшается, а ее интенсивность, напротив, увеличивается [7]. В работе [7] утверждается, что данная температурная зависимость времени жизни фотолюминесценции связана с гигантской силой осциллятора, которая свойственна двумерным структурам.

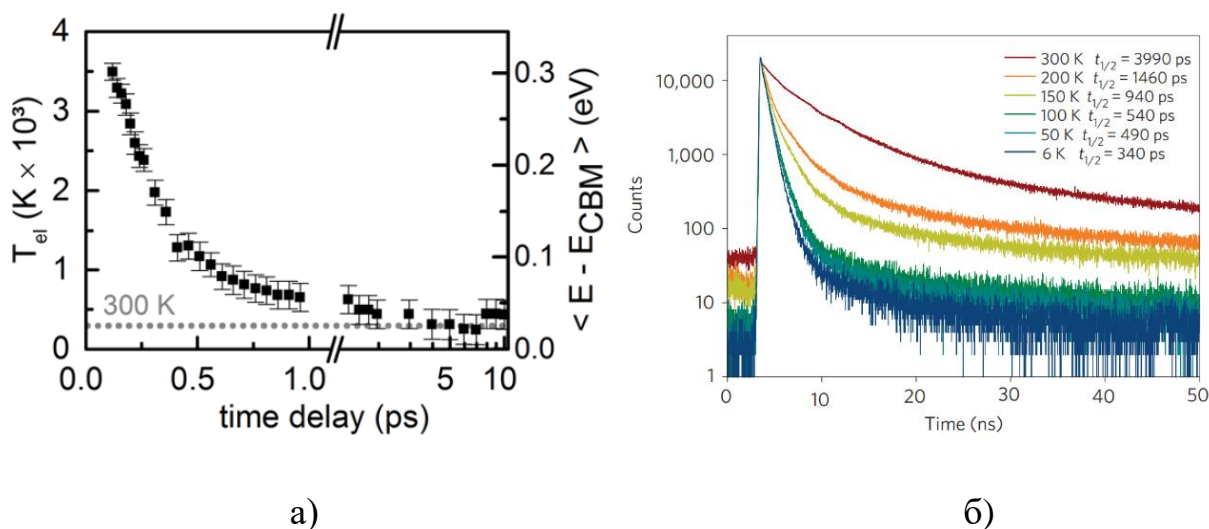


Рисунок 1.8 – (а) Зависимость электронной температуры фотовозбужденных носителей (ось ординат слева) и средней энергии электронов (ось ординат справа) от времени [87]. (б) Эволюция интенсивности фотолюминесценции нанопластинок CdSe толщиной 7 монослоев в диапазоне температур 6–300 К [7].

1.3.2 Нанопластинки с оболочкой

В отличие от нанопластинок без оболочки двумерные гетероструктуры, синтезированные на их основе, обладают меньшим количеством дефектов, высоким квантовым выходом, высокой фотостабильностью [15-17]. Кроме того, варьируя толщину оболочки, можно перестраивать оптический диапазон поглощения и фотолюминесценции наноструктур. Выделяют два типа гетероструктур в зависимости от направления роста оболочки относительно плоскости базовых нанопластинок: ядро/оболочка и ядро/корона. На сегодняшний день наиболее широко исследованы гетероструктуры CdSe/CdS.

Тип нанопластинок CdSe/CdS ядро/оболочка получается в результате роста слоев оболочки CdS на поверхности нанопластинок CdSe (вставка на рисунке 1.9) [12, 13]. В данных гетероструктурах был обнаружен длинноволновый сдвиг экситонных пиков на спектре поглощения относительно аналогичных пиков нанопластинок без оболочки (рисунок 1.9). Обнаруженный сдвиг зависит от рассогласования валентной зоны и зоны проводимости материалов ядра и оболочки, а также толщины оболочки. Для

материалов CdSe и CdS рассогласование валентных зон составляет порядка 0,7 эВ, а энергии краев зоны проводимости отличаются на 0,02 эВ [95]. Причем в нанопластинках CdSe/CdS красный сдвиг гораздо больше, чем тот, который наблюдается в квантовых точках CdSe/CdS с аналогичными размерами ядра и оболочки. Причина заключается в следующем: энергия основного состояния электрона в квантовой яме с толщиной d идентична энергии основного состояния электрона в квантовой точке с диаметром $2d$ (в обоих случаях предполагается бесконечно высокий барьер). Следовательно, квантовое ограничение носителя заряда в одном пространственном направлении в нанопластинках выше, чем в сферических наноструктурах такого же размера. Поэтому смещение экситонных пиков при наращивании оболочки в нанопластинках сильнее.

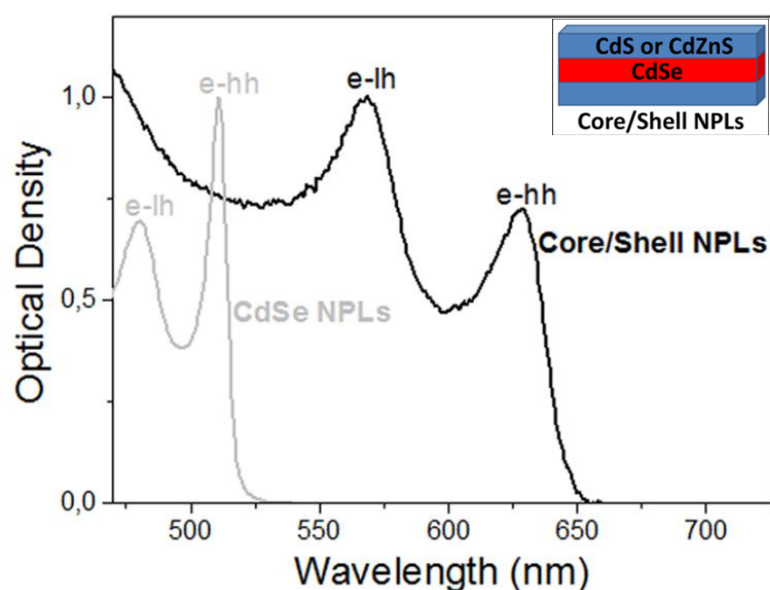


Рисунок 1.9 – Линейные спектры поглощения нанопластинок CdSe (серый) без оболочки и с одним монослоем оболочки (черный) [14].

Также в нанопластинках ядро/оболочка было обнаружено уширение спектра фотолюминесценции (рисунок 1.10а) по сравнению с нанопластинками без оболочки. Было показано, что размерная дисперсия как самих двумерных наноструктур, так и их оболочек не является основным источником неоднородного уширения спектра фотолюминесценции [7, 14, 45,

68]. Неоднородное уширение линии фотолюминесценции связано с более сильным экситон-фононным взаимодействием в нанопластинках ядро/оболочка по сравнению с аналогичным взаимодействием в наноструктурах без оболочки [14]. Другой характерной особенностью спектра излучения нанопластинок с оболочкой является его асимметрия [14]. Асимметрия линии фотолюминесценции свидетельствует о локализации носителей заряда на энергетических ловушках. Причиной появления ловушек в нанопластинках являются локальные структурные или морфологические дефекты в наноструктурах, образованные в процессе синтеза оболочек.

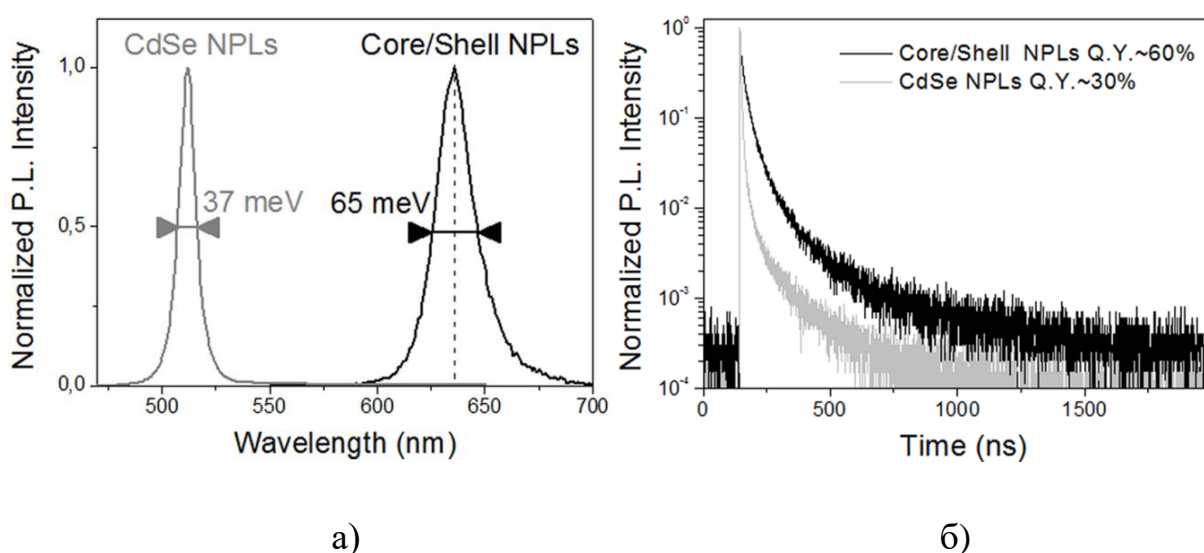


Рисунок 1.10 – (а) Спектры фотолюминесценции и (б) эволюция ее времени жизни в нанопластинках CdSe и CdSe/CdZnS [14].

Кроме того, в нанопластинках типа ядро/оболочка был обнаружен более медленный распад фотолюминесценции по сравнению с наноструктурой без оболочки (рисунок 1.10б) [9, 14, 85]. Уменьшение скорости распада фотолюминесценции связано с ослаблением перекрытия волновых функций носителей заряда вследствие появления гетероперехода в нанопластинках. В такой структуре дырки главным образом локализованы в ядре за счет большого рассогласования валентных зон материалов ядра и оболочки, тогда как электроны делокализованы по всему нанокристаллу. Впрочем, время

жизни фотолюминесценции в этих нанопластинках все равно короче, чем в квантовых точках с аналогичным составом и толщиной оболочки [96, 97].

Нанопластинки CdSe/CdS типа ядро/корона являются атомарно-тонкими наноструктурами CdSe, обрамлёнными по периметру оболочкой-коронаой CdS [10, 11] (вставка на рисунке 1.11в). При этом толщина ядра CdSe и короны CdS в синтезированных гетероструктурах одинаковые. В рассматриваемых структурах электроны генерируются в короне CdS и быстро переносятся в ядро CdSe в результате кулоновского притяжения сильно локализованными дырками в ядре [10, 11]. Поэтому нанопластинки CdSe/CdS типа ядро/корона иногда называют концентраторами экситонов.

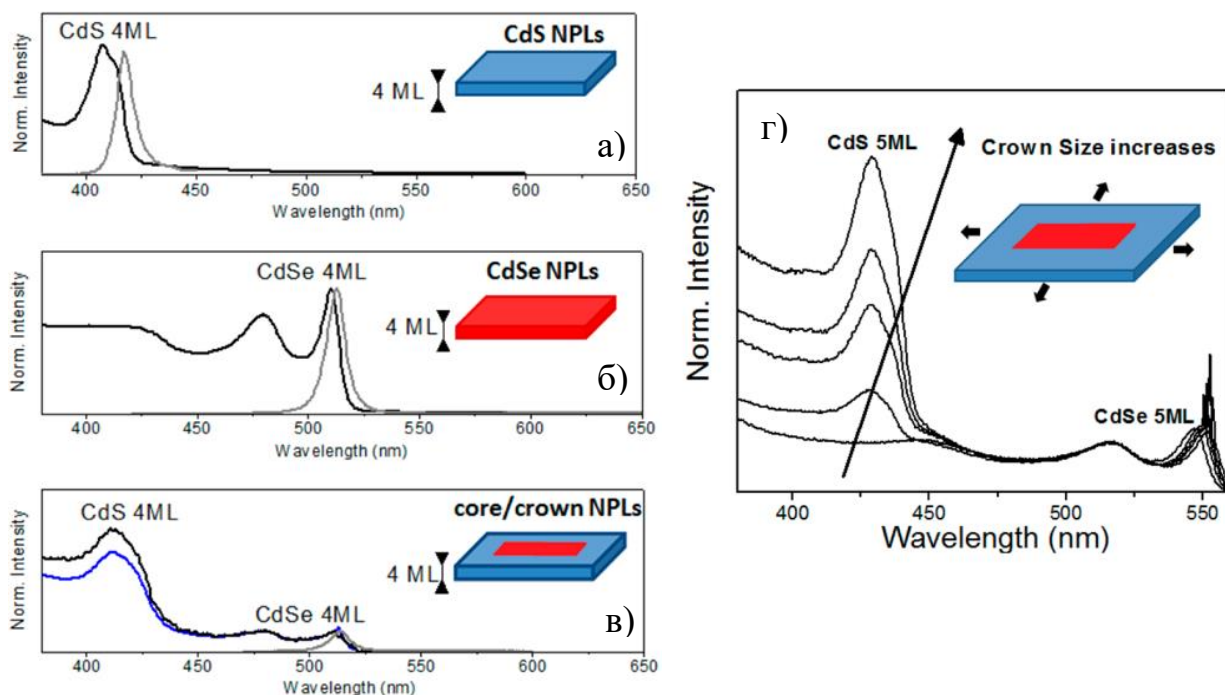


Рисунок 1.11 – Спектры поглощения (черный) и фотолюминесценции (серый) нанопластинок CdS (а), нанопластинок CdSe (б), нанопластинок ядро/корона CdSe/CdS (в), нанопластинок ядро/корона CdSe/CdS с различным размером оболочки CdS (г) [11].

В отличие от нанопластинок типа ядро/оболочка в данных гетероструктурах практически отсутствует красный сдвиг экситонных пиков (рисунок 1.11а,б,в) ввиду более высокой энергии связи экситона [11]. Кроме того, в коротковолновой области появляются дополнительные пики,

соответствующие основным экситонным состояниям тяжелых и легких дырок в нанопластинках CdS. Таким образом, при возбуждении фотонами с энергией больше, чем ширина запрещенной зоны нанопластинок CdS, необходимо учитывать вклад в поглощение не только ядра CdSe, но и короны CdS. Также благодаря наращиванию короны данные структуры обладают более высоким поперечным сечением поглощения по сравнению с обычными нанопластинками [98]. С увеличением латеральных размеров короны растет поглощение, определяемое оболочкой CdS (рисунок 1.11г).

Фотолюминесценция, по-прежнему, как и в случае гетероструктуры типа ядро/оболочка, определяется ядром CdSe. Время жизни фотолюминесценции в нанопластинках CdSe/CdS ядро/корона зависит от латеральных размеров ядра CdSe [11]. При сравнимых латеральных размерах ядра и короны время жизни фотолюминесценции уменьшается с понижением температуры (рисунок 1.12а), а ее интенсивность, напротив, возрастает. Подобная температурная зависимость характерна для нанопластинок без оболочек. Однако при существенном уменьшении латерального размера ядра CdSe по сравнению с оболочкой CdS наблюдается совершенно противоположная кинетика затухания фотолюминесценции. Распад фотолюминесценции замедляется с понижением температуры (рисунок 1.12б), а ее интенсивность уменьшается. В этом случае при низких температурах временная зависимость интенсивности фотолюминесценции описывается биэкспоненциальной функцией с двумя временными компонентами: короткой 1,4 нс и длительной 380 нс. Такая зависимость ранее была получена в квантовых точках [97, 99, 100]. Биэкспоненциальное затухание фотолюминесценции в нанопластинках ядро/корона объясняется наличием двух излучающих состояний в тонкой структуре экситона: разрешенное состояние (светлый экситон) с коротким временем жизни и запрещенное состояние (темный экситон) с длительным временем жизни. Энергетическое расщепление этих двух состояний составляет порядка 5 мэВ. При низких

температурах экситон оказывается в запрещенном состоянии, что приводит к появлению второй экспоненты и росту среднего времени жизни фотолюминесценции. Кроме того, в нанопластинках с оболочкой было обнаружено мерцание фотолюминесценции, природа которого идентична с ранее рассмотренной для нанопластинок без оболочки [14, 101, 102].

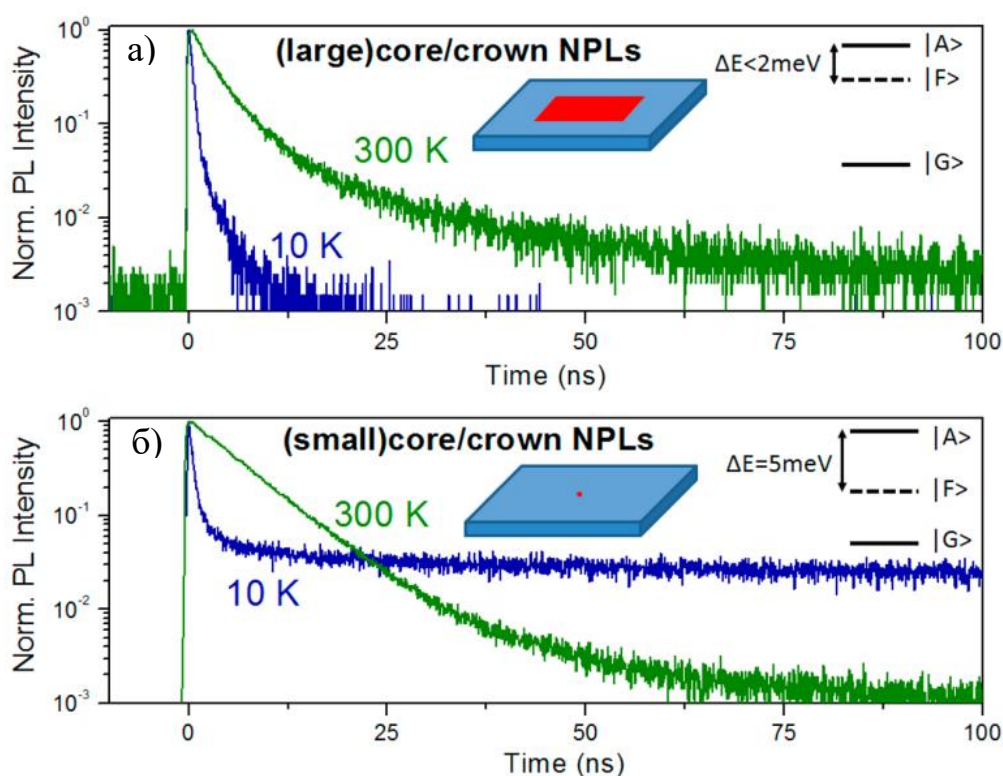


Рисунок 1.12 – Кинетика фотолюминесценции нанопластинок ядро/корона с (а) большим и (б) малым размером ядра [11].

Для дальнейшего усовершенствования оптических свойств нанопластинок с оболочкой было предложено изменить химический состав их оболочки. В работах [103, 104] были синтезированы нанопластинки CdSe/ZnS ядро/оболочка, которые относятся к I-типу гетероструктур. Оболочка ZnS позволила улучшить квантовый выход до 98% и повысить фотостабильность [103]. Также были созданы нанопластинки CdSe/Cd_{1-x}Zn_xS, в которых был получен узкий перестраиваемый спектр фотолюминесценции (610-650 нм) с высоким квантовым выходом (вплоть до 98%) за счет лучшего согласования постоянных решеток материалов оболочки и ядра [105, 106].

Для модификации оптических свойств нанопластинок ядро/корона в качестве материала короны были использованы CdTe и $\text{CdSe}_{1-x}\text{Te}_x$ [107-112]. В такой структуре электроны находятся в ядре CdSe, а дырки локализуются в короне CdTe. Рекомбинация экситонов происходит в короне, что приводит к значительному красному смещению длины волны излучения нанопластинок. Благодаря варьированию химического состава короны $\text{CdSe}_{1-x}\text{Te}_x$ удалось регулировать длину волны максимума фотолюминесценции нанопластинок в широком оптическом диапазоне (570-660 нм) при их неизменной толщине. Помимо этого, были синтезированы инвертированные квазидвумерные гетероструктуры I-типа CdS/CdSe [113]. В отличие от нанопластинок CdSe/CdS в качестве материала ядра используется CdS с большей шириной запрещенной зоны, а узкозонный полупроводник CdSe – в качестве материала короны. Когда латеральный размер короны CdSe достаточно большой, эффект квантового ограничения реализуется в поперечном направлении. Поэтому длина волны излучения нанопластинок изменяется только при варьировании их толщины. Однако, когда корона CdSe имеет сравнительно небольшой размер, то более сильное квантовое ограничение носителей заряда происходит в направлении роста короны. Поэтому, изменяя размер короны CdSe, можно непрерывно перестраивать спектр фотолюминесценции нанопластинок в оптическом диапазоне от 421 до 515 нм.

1.4 Нелинейно-оптические эффекты в нанопластинках

Исследование нелинейных эффектов в нанопластинках имеет важное значение как для расширения фундаментальных знаний об их свойствах, так и для их возможного практического применения в лазерной технике (модуляция добротности, пассивная синхронизация мод, оптические ограничители, лазеры), медицина (биомаркеры) и прочие. Одним из основных нелинейно-оптических эффектов, который можно обнаружить в нанокристаллах, является насыщение поглощения. В случае квазидвумерных структур подобное явление принято называть эффектом заполнения фазового пространства

экситонов [42]. Суть данного явления состоит в следующем: при увеличивающемся резонансном однофотонном лазерном возбуждении основного экситонного состояния нанопластинок происходит уменьшение поглощения на длине волны возбуждения. Это происходит из-за того, что в нанопластинках может существовать ограниченное число связанных состояний дырки и электрона (экситонов). Так как электрон и дырка являются фермионами, то два (две) электрона (дырки) не могут одновременно находиться в одном и том же квантовом состоянии в силу принципа запрета Паули. С ростом интенсивности лазерного излучения увеличивается количество экситонов, следовательно число вакантных квантовых состояний, которые могут занимать возбужденные носители заряда, сокращается. Поэтому поглощение на длине волны возбуждения уменьшается, а при определенной интенсивности происходит насыщение поглощения в нанопластинках.

Данный эффект в нанопластинках CdSe был исследован в работах [18-24]. В случае однофотонного резонансного стационарного лазерного возбуждения экситонного состояния тяжелых дырок, кроме эффекта заполнения фазового пространства экситонов тяжелых дырок, было обнаружено просветление соседнего экситонного перехода легких дырок (рисунок 1.13а). Просветление экситонного перехода из подзоны легких дырок объясняется передачей энергии от низкоэнергетических экситонных состояний тяжелых дырок высокоэнергетическим состояниям легких дырок в нанопластинках (процесс up-conversion). Причем энергетический обмен между экситонами легких и тяжелых дырок происходит только при определенной концентрации экситонов тяжелых дырок [21]. Однако при высокоинтенсивном возбуждении экситонного состояния тяжелых дырок был обнаружен рост поглощения нанопластинок [24], который объясняется появлением сильного экситон-экситонного взаимодействия при концентрации экситонов, значительно превышающей их число при насыщении поглощения,

и увеличением вероятности процесса up-conversion между экситонами тяжелых и легких дырок. Также рост поглощения (реверсивное насыщение поглощения) при высокоинтенсивном взаимодействии нанопластинок с лазерным излучением был обнаружен в работе [114]. Обнаруженный рост был связан с дополнительным поглощением высокоинтенсивного излучения свободными носителями заряда, образованными в результате лазерного возбуждения.

При резонансном (рисунок 1.13б) и нерезонансном (рисунок 1.13в,г) возбуждении экситонного состояния легких дырок в нанопластинках происходит одновременное просветление двух электронно-дырочных переходов. Обнаруженное просветление двух экситонных переходов было объяснено эффектом заполнения фазового пространства экситонов легких дырок и процессом энергетического обмена между экситонными состояниями легких и тяжелых дырок (процесс down-conversion). Также на спектрах дифференциального пропускания нанопластинок, представленных на рисунках 1.13а-г, было обнаружено еще два электронно-дырочных перехода из спин-орбитально отщепленной валентной подзоны и второй валентной подзоны тяжелых дырок в зону проводимости [25, 26]. Появление этих оптических переходов и их просветление были объяснены процессом экситон-экситонного взаимодействия и энергетического обмена между экситонами легких и тяжелых дырок. Помимо этого, было вычислено среднее число экситонов в одной возбужденной нанопластинке [24] и среднее время жизни экситона при комнатной температуре [23]. Также было выявлено просветление экситонного перехода из подзоны тяжелых дырок в зону проводимости при его взаимодействии с фотоном, отстроенным от него по длине волны в область прозрачности нанопластинок. Уменьшение поглощения электронно-дырочного перехода было объяснено частичным заполнением фазового пространства экситонов благодаря участию

оптического LO-фона в процессе поглощения фотонов в наноструктурах [27, 28].

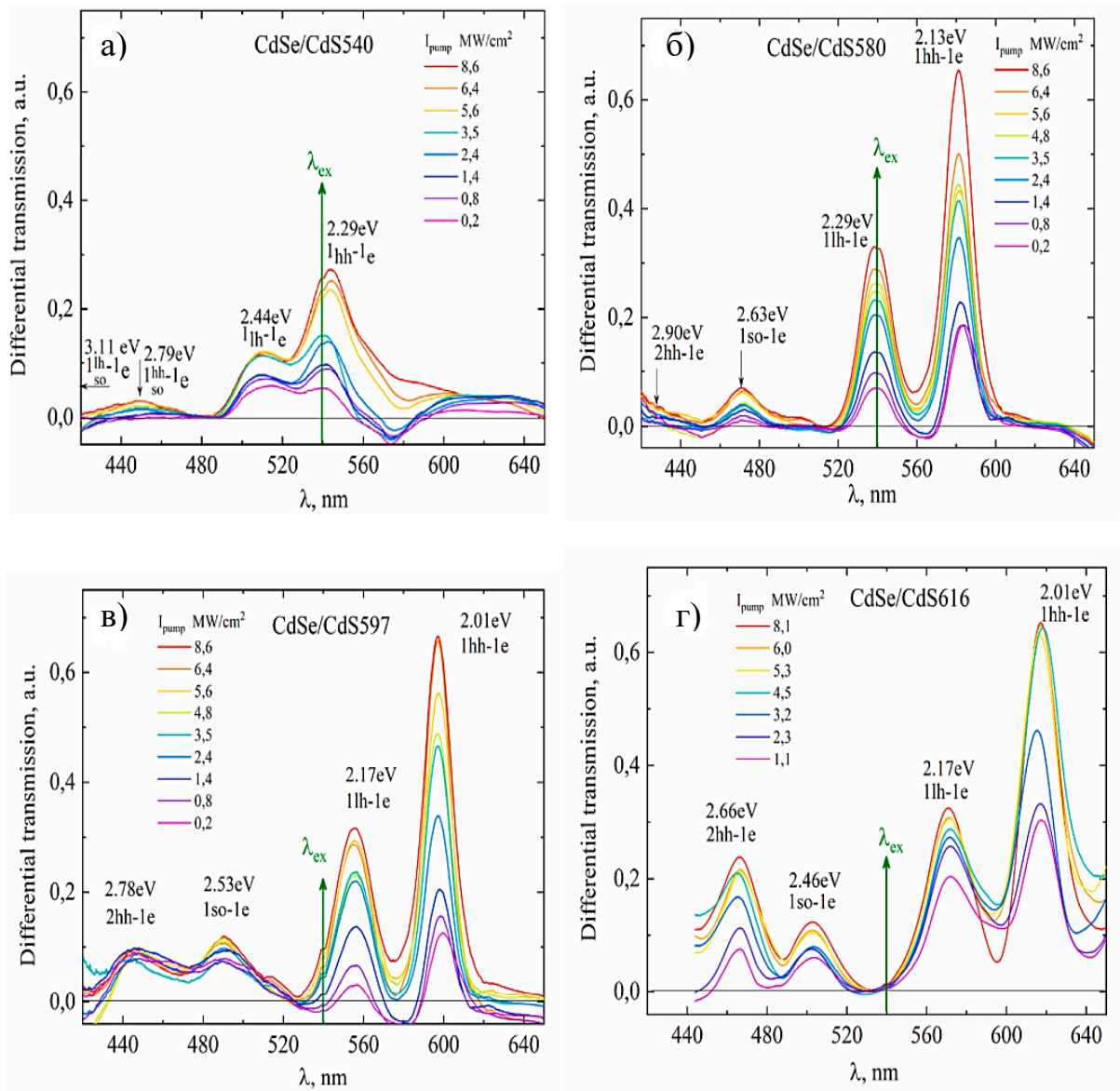


Рисунок 1.13 – Дифференциальные спектры пропускания нанопластинок (а) CdSe/CdS, (б) CdSe/2CdS, (в) CdSe/3CdS и (г) CdSe/4CdS для различных интенсивностей возбуждающих лазерных импульсов [26].

Помимо эффекта заполнения фазового пространства экситонов, в нанопластинках могут наблюдаться другие классические нелинейно-оптические эффекты такие как: нелинейная рефракция лазерного излучения, многофотонное поглощение, генерация второй гармоники и другие.

При интенсивном лазерном возбуждении лучи коллимированного лазерного пучка, прошедшие через нелинейную среду, отклоняются от первоначального направления распространения, и световой пучок становится либо сходящимся, либо расходящимся в зависимости от свойств среды. Таким образом, нелинейная среда превращается в самонаведенную собирающую или рассеивающую линзу. Подобное явление называется самофокусировкой или самодефокусировкой лазерного излучения [115-117]. В нанокристаллах также можно обнаружить эти эффекты. Обычно на основе данного явления в наноструктурах измеряется их нелинейный показатель преломления и коэффициент двухфотонного поглощения, из которых могут быть рассчитаны действительная и мнимая часть нелинейной восприимчивости среды третьего порядка. Например, подобные исследования в нанокристаллах CdSe и CdTe были выполнены в работах [118-120].

Многофотонное поглощение в полупроводниковых системах возникает в случае, когда для осуществления межзонного перехода носителя заряда энергии одного фотона недостаточно. Необходимая суммарная энергия нескольких фотонов для возбуждения электрона в верхнюю зону определяется шириной запрещенной зоны полупроводниковой структуры. Частным случаем многофотонного поглощения является процесс двухфотонного поглощения. Нелинейное поглощение и фотолюминесценция в нанопластинках CdSe при двухфотонном возбуждении их экситонов были исследованы в ряде работ [121-123]. В отличие от других наноструктур, в которых зависимость поперечного сечения двухфотонного поглощения от их объема имеет линейный характер, в нанопластинках была выявлена квадратичная зависимость [123]. Квадратичная зависимость в нанопластинках обуславливается увеличением дипольных моментов оптических переходов, большей энергетической плотностью состояний двумерной структуры, смешиванием зон и менее строгими правилами отбора оптических переходов. Экспериментально и теоретически показано [123], что нанопластинки

обладают наибольшей величиной поперечного сечения двухфотонного поглощения среди различных низкоразмерных структур с одинаковым химическим составом (вплоть до 10^8 ГМ [8], где $1 \text{ ГМ} = 10^{-50} \text{ см}^4 \text{ сек} \cdot \text{фотон}^{-1}$). Также было выявлено, что двухфотонно возбужденные нанопластинки обладают направленным поглощением и фотолюминесценцией [124, 125]. В работах [72, 90, 98, 106, 126, 127] были исследованы свойства усиленного спонтанного излучения (вынужденного излучения) и лазерной генерации при двух- и трёхфотонном лазерном возбуждении экситонов в нанопластинках. Кроме того, с помощью двухфотонной фотолюминесцентной спектроскопии нанопластинок были определены характерные времена внутризонной релаксации возбужденных носителей заряда [87, 128].

Еще одним нелинейно-оптическим эффектом, который можно обнаружить в полупроводниковых структурах пониженной размерности, является генерация второй гармоники [129]. На сегодняшний день генерация второй гармоники обнаружена в квантовых точках и нитях [32-38]. В работе [37] было показано, что поверхностные атомы квантовых точек CdSe дают больший вклад в генерацию по сравнению с объемными атомами квантовых точек. Кроме того, установлено, что интенсивность второй гармоники возрастает с уменьшением размера квантовой точки [32, 35]. Поскольку нанопластинки обладают большей долей поверхностных атомов, то можно ожидать, что они должны иметь более интенсивное излучение второй гармоники по сравнению с квантовыми точками. Однако до сих пор генерация второй гармоники в нанопластинках не была обнаружена.

1.5 Практическое применение нанопластинок

Благодаря своим уникальным оптоэлектронным свойствам полупроводниковые нанопластинки могут успешно применяться в качестве базового элемента для создания устройств современной оптоэлектроники, сенсорики и даже энергетики. Например, на их основе можно создавать

светодиоды, люминесцентные солнечные концентраторы, биомаркеры, лазеры.

С 2014 года началось активное исследование свойств светодиодов на основе нанопластинок CdSe [130]. На сегодняшний день в светодиодах достигнута квантовая эффективность порядка 19,2 % [131], высокий квантовый выход люминесценции (выше 85%) [103, 110, 132, 133], высокая яркость (около 46000 кд/м²) [132]. Ширина полосы люминесценции светодиодов на их основе, измеренная в различных спектральных областях, находится в пределах 10-30 нм [74, 130, 134-138]. Стоит отметить, что многие из перечисленных характеристик сопоставимы и даже превосходят аналогичные в светодиодах на базе квантовых точек.

Наряду с узкополосной фотолюминесценцией и высоким поперечным сечением поглощения нанопластинки имеют низкую скорость Оже-рекомбинации ввиду более строгого выполнения закона сохранения импульса из-за одномерного квантования [9, 46, 91]. К тому же, несколько экситонов в нанопластинках могут одновременно находиться в одинаковых энергетических состояниях. Кроме того, релаксация «горячих» носителей в нанопластинках на дно зон происходит быстрее по сравнению со временем их рекомбинации [86]. Совокупность этих свойств позволяет получать высокую экситонную плотность в нанопластинках. Таким образом, нанопластинки могут применяться в качестве активной среды. Лазерная генерация в нанопластинках была продемонстрирована в нескольких работах путем интеграции наноструктур в оптические резонаторы [46, 65, 72, 90, 98, 105, 106, 127, 139-141]. Порог генерации в однофотонно-возбужденных нанопластинках составляет порядка единиц мкДж/см², а при многофотонном возбуждении наноструктур планарной геометрии порог генерации увеличивается до единиц мДж/см². В недавних работах удалось улучшить характеристики лазерной генерации и показать возможность перестройки длины волны генерации в нанопластинках благодаря их легированию

различными наночастицами, атомами и изменению их химического состава [142-145].

Практическое применение нанопластинок в люминесцентных солнечных концентраторах (ЛСК) является еще одним из возможных направлений [71, 146, 147]. Хотя идея о применении концентраторов родилась 40 лет назад, до последнего времени она не находила своей реализации в связи с ограниченным выбором материалов. В последнее время возрождается интерес к ЛСК благодаря синтезу полупроводниковых нанокристаллов с уникальными оптическими свойствами [147]. В работе [71] было показано, что нанопластины CdSe, легированные медью, очень хорошо подходят для применения в ЛСК ввиду высокого квантового выхода излучения фотолюминесценции в ближнем ИК-диапазоне, большого стоксова сдвига и сильного поглощения в солнечном спектре.

Также нанопластины могут быть использованы в качестве фотокатализаторов для получения водорода [148-153]. Например, в работе [153] нанопластины были помещены между наночастицами золота и золотой пленкой, что позволило усилить плазмонное поле и, как следствие, увеличить эффективность фотокаталитического расщепления воды для генерации водорода. В работах [154, 155] было показано, что на основе нанопластинок могут быть созданы сенсоры кислорода и фосфорорганических пестицидов. Помимо этого, благодаря высокому поперечному сечению двухфотонного поглощения и узкой линии фотолюминесценции нанопластинок по сравнению с органическими красителями и другими структурами пониженной размерности, планарные наноструктуры могут эффективно применяться в медицине, оптической визуализации и спектроскопии [8, 29-31, 156]. Кроме того, на основе нанопластинок можно создавать фотодетекторы [157, 158] и фототранзисторы [159].

1.6 Выводы к первой главе

В первой главе было представлено современное состояние научного знания об оптических и нелинейно-оптических свойствах полупроводниковых квазидвумерных структур. Проведенный анализ литературных данных позволил сделать вывод о том, что процессы, происходящие в нанопластинках в рамках линейной оптики, широко изучены в отличие от нелинейно-оптических процессов. Например, до сих пор отсутствуют работы, посвященные исследованию генерации второй гармоники в нанопластинках, хотя в других низкоразмерных структурах такие исследования проводились. Кроме того, в литературе представлено крайне мало работ, посвященных изучению нелинейно-оптических процессов при двухфотонном взаимодействии нанопластинок с лазерным излучением.

Таким образом, дальнейшее исследование нелинейно-оптических процессов в нанопластинках позволит углубить фундаментальные знания об их свойствах и, возможно, позволит создать новые современные оптоэлектронные устройства на базе этих структур.

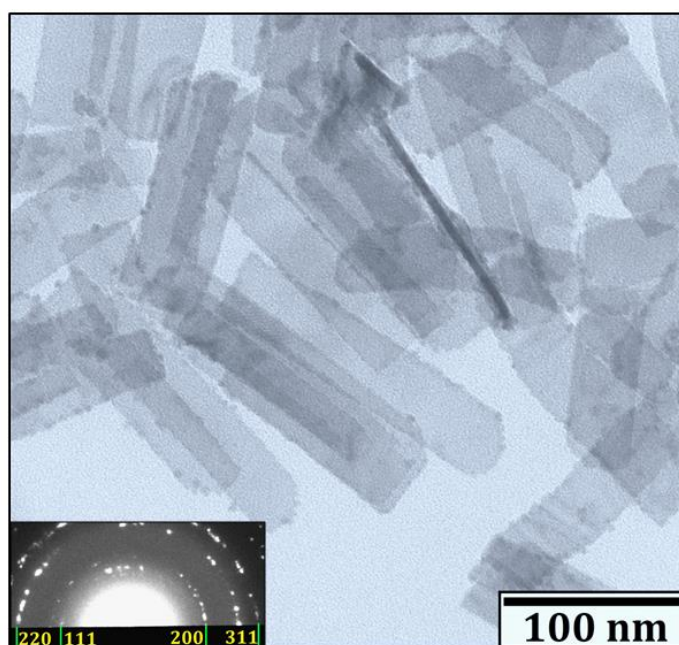
ГЛАВА 2. ОСОБЕННОСТИ ДВУХФОТОННОГО ПОГЛОЩЕНИЯ В КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРАХ НАНОПЛАСТИНОК CdSe/CdS

2.1 Характеризация исследуемых нанопластинок

2.1.1 Синтез коллоидных нанопластинок

В качестве объектов для исследования в работе были выбраны коллоидные растворы нанопластинок CdSe/2CdS и CdSe/3CdS, которые были выращены методом коллоидного синтеза на факультете наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова (научная группа д.х.н. Р.Б. Васильева). Представленные в работе нанопластинки были созданы путем наращивания монослоев оболочек CdS на поверхности нанопластинок CdSe толщиной 3,5 монослоя. Синтезированные нанопластинки относятся к типу наноструктур ядро/оболочка. Процедура синтеза экспериментальных образцов осуществлялась в следующей последовательности: сначала создавали нанопластинки CdSe по методике, описанной в работе [160]. В реакционную колбу загружали 0,5 ммоль Cd (CH₃COO)₂*2H₂O, 0,2 ммоль олеиновой кислоты и 10 мл октадецена. Смесь дегазировали при 170 °С в потоке аргона в течение 30 мин. Затем температуру повышали до 210 °С и в колбу вводили смесь 100 мкл 1М триоктилфосфин селенида и 350 мкл октадецена. Реакцию проводили в течение 40 минут при 210 °С. После этого в реакционную колбу вводили 0,5 мл олеиновой кислоты и охлаждали смесь до комнатной температуры с помощью водяной бани. Полученные нанопластинки промывали ацетоном и повторно диспергировали в 6 мл гексана. Наконец, монослой оболочки CdS были последовательно синтезированы на поверхности нанопластинок CdSe в соответствии с процедурой, описанной в работе [161]. В качестве растворителя синтезированных коллоидных нанопластинок CdSe/CdS использовался N-метилформамид. Начальная концентрация нанопластинок в растворе составляла порядка 10¹⁵ см⁻³.

Изображение просвечивающей электронной микроскопии исследуемых нанопластинок CdSe/CdS представлено на рисунке 2.1. Нанопластинки имеют прямоугольную форму со средними латеральными размерами 40 нм x 150 нм. Толщина нанопластинок CdSe/CdS варьировалась в пределах от 1,5 нм до 2,5 нм для 2 и 3 монослоев оболочки CdS соответственно. Структура данных образцов была исследована с помощью электронной дифракции, результаты которой показаны на вставке рисунка 2.1. Было обнаружено, что синтезированные нанопластинки имеют кристаллическую структуру цинковой обманки.



Слева внизу показано изображение электронной дифракции исследуемых нанопластинок.

Рисунок 2.1 – Изображение просвечивающей электронной микроскопии нанопластинок CdSe с 3 монослоями оболочки CdS (предоставлено группой д.х.н. Р.Б. Васильева, факультет наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова).

2.1.2 Спектры поглощения нанопластинок

Любые нелинейно-оптические исследования в материалах обычно начинаются с определения их линейного спектра поглощения или пропускания для выбора подходящего лазерного источника и дальнейшей

интерпретации обнаруженных физических процессов, возникающих под действием лазерного излучения в экспериментальных образцах. Линейные спектры поглощения синтезированных наноструктур были измерены с помощью экспериментальной установки, схема которой представлена на рисунке 2.2. Сфокусированное излучение линзой (2) от широкополосного источника света (1) проходило через кювету с коллоидным раствором нанопластинок (3) и фокусировалось линзой (4) на торец световода (6), присоединенный к спектрографу *SpectraPro 300i*. Интенсивность спектра прошедшего излучения измерялась с помощью CCD-камеры *PIXIS256*. Перед световодом устанавливалась рассеивающая пластинка (5) для предотвращения возможного повреждения матрицы камеры высокоинтенсивным светом. Затем результаты измерений с помощью специализированного программного обеспечения обрабатывались на компьютере.

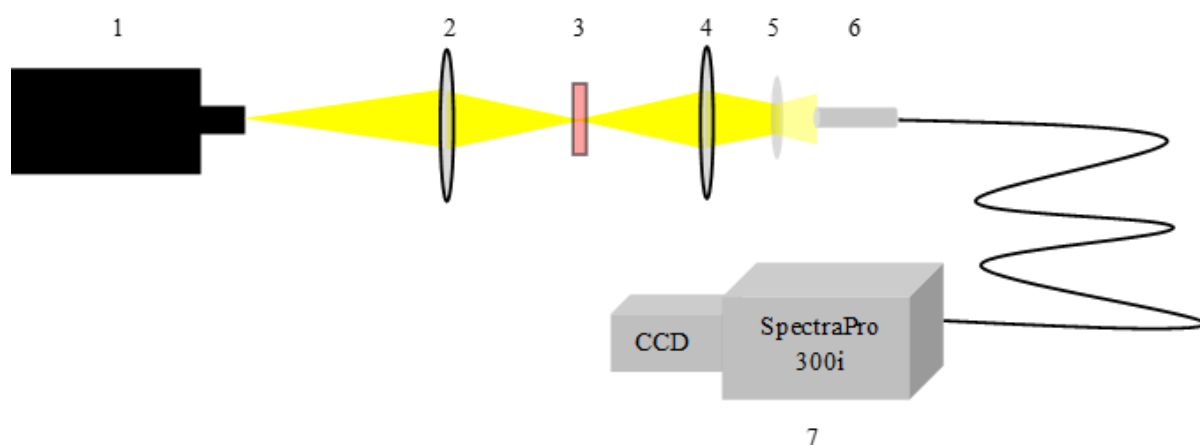
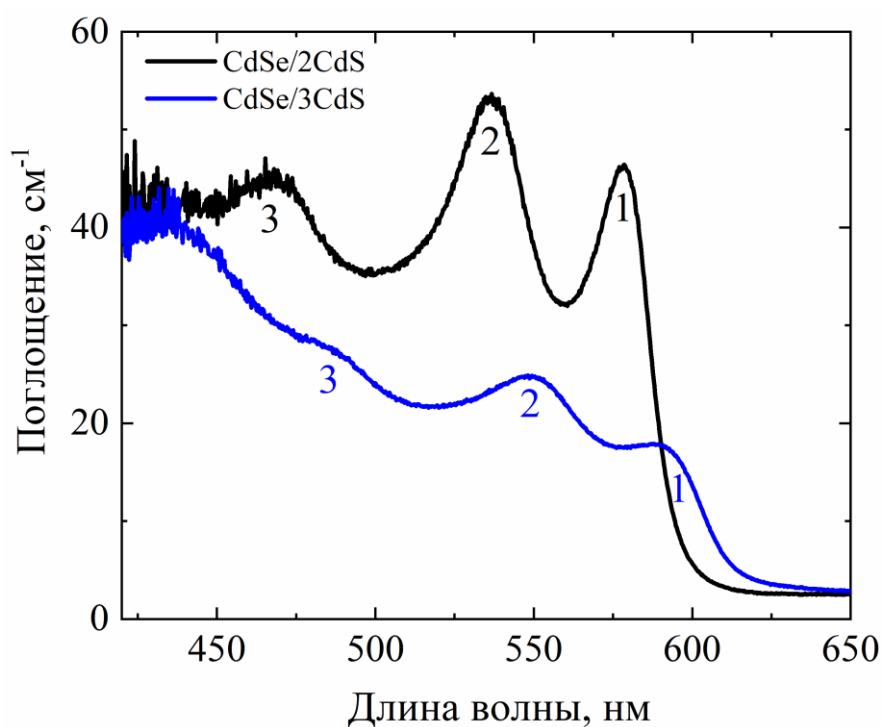


Рисунок 2.2 – Схема установки для измерения спектра поглощения нанопластинок CdSe/CdS. 1-широкополосный источник света, 2,4-собирающая линза,3-кювета с коллоидным раствором нанопластинок, 5-рассеивающая пластинка, 6-световод, 7-спектрограф SpectraPro 300i, интегрированный с CCD-камерой PIXIS256.

На графике, представленном на рисунке 2.3, изображены линейные спектры поглощения исследуемых нанопластинок CdSe/2CdS и CdSe/3CdS. На измеренных линейных спектрах можно заметить пики, обозначенные цифрами

и соответствующие переходам из различных валентных подзон в подзону проводимости.



Цифрой 1 обозначен экситонный переход из валентной подзоны тяжелых дырок в подзону проводимости (1_{hh}-1_e), 2- переход из валентной подзоны легких дырок в подзону проводимости (1_{lh}-1_e) и 3- переход из спин-орбитально отщепленной подзоны в подзону проводимости (1_{so}-1_e).

Рисунок 2.3 – Линейные спектры поглощения исследуемых нанопластинок CdSe/CdS.

Ранее в работе [162] был разложен энергетический спектр поглощения нанопластинок селенида кадмия (рисунок 2.4). Было показано, что энергетический спектр поглощения нанопластинок состоит как из экситонных пиков, связанных с тяжелыми и легкими дырками (X_{HH} и X_{LH} на рисунке 2.4), так и из межзонных переходов из валентных подзон тяжелых и легких дырок в подзону проводимости (C_{HH} и C_{LH} на рисунке 2.4). В нашем случае пики на спектрах линейного поглощения нанопластинок CdSe/CdS (рисунок 2.3) также связаны с экситонными переходами. Более подробная информация о спектрах для каждого экспериментального образца будет дана в соответствующих экспериментальных разделах настоящей работы.

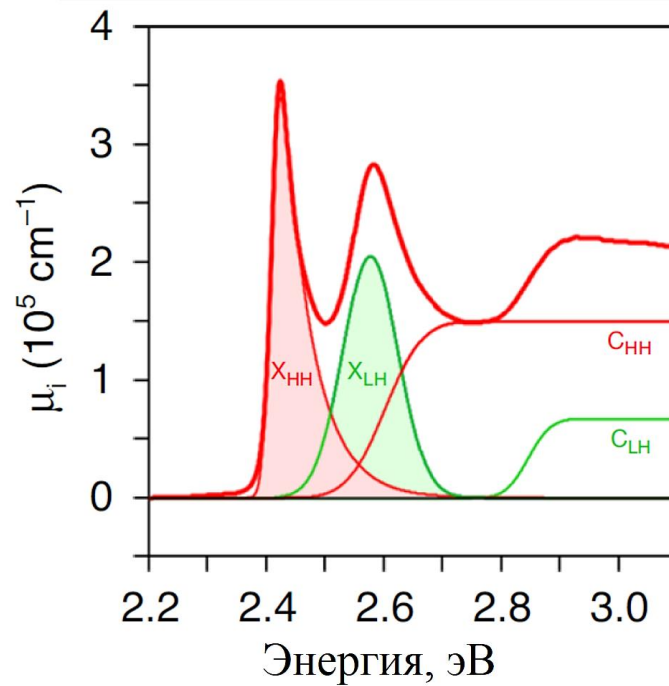


Рисунок 2.4 – Разложение энергетического спектра поглощения нанопластинок селенида кадмия [162].

2.2 Двухфотонное поглощение в квантовых ямах

Схематическое представление процесса двухфотонного поглощения показано на рисунке 2.5. Падающий фотон взаимодействует с электроном и переводит его из основного состояния на промежуточный уровень. При этом нарушается закон сохранения энергии в силу принципа неопределенности Гейзенберга и возникает виртуальное электронное состояние с малым временем жизни. Затем второй фотон инициирует электронный переход из виртуального состояния в возбужденное при условии, что энергия всей системы сохраняется. Если электрон, находящийся в виртуальном состоянии, не взаимодействует со вторым фотоном, то он возвращается в исходное состояние.

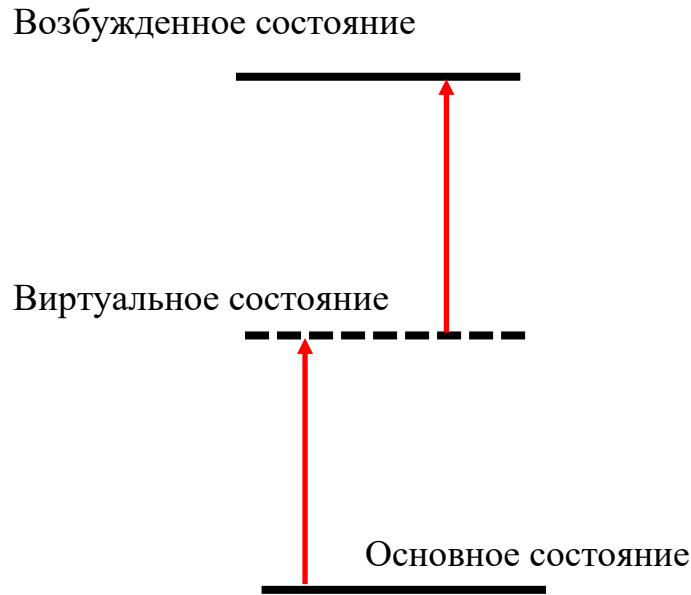


Рисунок 2.5 – Схема процесса двухфотонного поглощения.

Теоретические основы процесса двухфотонного поглощения подробно описаны в работах [163-165]. Скорость двухфотонных электронно-дырочных переходов в единице объема описывается во втором порядке теории возмущений по электронно-фотонному взаимодействию и имеет вид [166]:

$$W^{(2)} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{2}{V} \sum_{vc} \left| \sum_i \frac{\langle c | \hat{H} | i \rangle \langle i | \hat{H} | v \rangle}{E_{iv}(k) - \hbar\omega} \right|^2 \times \delta(E_{cv}(k) - 2\hbar\omega), \quad (2.1)$$

где $\hat{H} = -\frac{e}{m_0} A(r, t) \cdot \hat{p}$ – оператор Гамильтона, описывающий взаимодействие носителя заряда с электромагнитным полем. Двухфотонные межзонные оптические переходы в квантовых ямах подчиняются определенным правилам отбора. В случае поляризации света в плоскости квантовой ямы разрешены межзонные переходы между валентной подзоной и подзоной проводимости с одинаковыми квантовыми числами n ($\Delta n = 0$) [166]. В случае перпендикулярной поляризации света межзонные переходы могут осуществляться только между подзонами, у которых Δn -нечетное число [166].

Изменение интенсивности плоской световой волны при ее двухфотонном поглощении средой определяется следующим выражением [167]:

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha I - \beta I^2, \quad (2.2)$$

где α – коэффициент линейного поглощения, β – коэффициент двухфотонного поглощения. Коэффициент β прямо пропорционален мнимой части нелинейной восприимчивости среды третьего порядка $\chi^{(3)}$ [168]:

$$\beta = \frac{32\pi^2 w}{c^2 n^2} \text{Im}(\chi^{(3)}), \quad (2.3)$$

где c – скорость света, n – показатель преломления среды.

В случае слабого линейного поглощения света (прозрачной среды, т.е. выполнения условия $\alpha z \ll 1$) выражение (2.2) преобразуется:

$$I(z) = \frac{I_0}{1 + \beta z I_0}. \quad (2.4)$$

Можно заметить, что при выполнении условия $\beta z I_0 \gg 1$ интенсивность прошедшего через среду излучения перестает зависеть от интенсивности падающего излучения (эффект ограничения прошедшего лазерного излучения).

2.3 Самофокусировка и самодефокусировка лазерного излучения

Явление самофокусировки и самодефокусировки лазерного излучения возникает в среде вследствие зависимости ее показателя преломления от интенсивности света, которая описывается следующим образом:

$$n(I) = n_0 + n_2 I, \quad (2.5)$$

где n_0 – показатель преломления среды, n_2 – нелинейный показатель преломления среды, I – интенсивность световой волны.

Поскольку скорость распространения световой волны в среде определяется показателем преломления, то из выражения (2.5) следует, что скорость распространения зависит от интенсивности световой волны. Следовательно, для мощного лазерного пучка изначально оптически однородная среда становится неоднородной ввиду пространственного распределения излучения по интенсивности. Распределение интенсивности лазерного излучения, которое обычно описывается с помощью функции Гаусса, представлено на рисунке 2.6а. В случае положительного нелинейного показателя преломления $n_2 > 0$ (рисунок 2.6б) волновой фронт гауссова пучка стягивается все ближе к центру пучка по мере углубления лазерного луча в среду. Данное явление может быть объяснено следующим образом. Основная часть интенсивности гауссова пучка сосредоточена около его центра, поэтому на центральном участке фазовая скорость распространяющейся световой волны оказывается меньше ввиду большего показателя преломления среды. Фазовая скорость световой волны на периферийных участках практически не меняется, так как интенсивность на этом участке мала. Таким образом, изначально плоский волновой фронт светового пучка искривляется, а лучи, которые распространялись перпендикулярно фронту, отклоняются к оси пучка. Описанное явление в литературе принято называть самофокусировкой светового пучка. Аналогичное явление, связанное с расширением пучка, происходит при прохождении излучения через среду с отрицательным нелинейным показателем преломления, которое называется самодефокусировкой. Причиной возникновения данных явлений в среде могут быть оптический эффект Керра, электрострикция в интенсивном электрическом поле, нагрев среды вследствие ее взаимодействия с мощным световым полем [169].

Также интересно отметить, что если учесть дифракционную расходимость гауссова пучка, то можно обнаружить филаментацию светового пучка, который, распространяясь в среде, сохраняет плоский волновой фронт

и поперечное сечение в силу компенсации дифракционной расходимости его волнового фронта самофокусировкой.

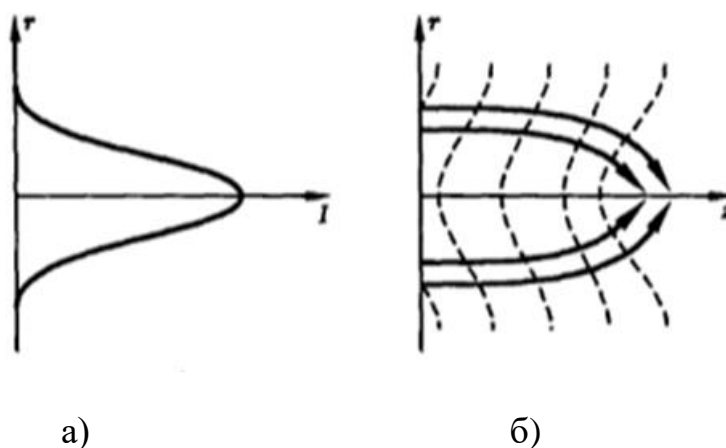


Рисунок 2.6 – (а) Профиль интенсивности гауссова пучка. (б) Искривление волнового фронта гауссова пучка ввиду оптической неоднородности среды ($n_2 > 0$) [169].

2.4 Установка для измерения двухфотонного поглощения в коллоидных нанопластинках CdSe/CdS

Одним из наиболее широко используемых экспериментальных методов для изучения нелинейного поглощения при двухфотонном возбуждении экситонных переходов в полупроводниковых материалах является z-сканирование. В данном методе экспериментальный образец устанавливается на механической подвижке с микрометрическим винтом, позволяющей транслировать его вдоль оптической оси линзы, фокусирующей падающее лазерное излучение. При перемещении образца в области перетяжки лазерного пучка (в области максимальной интенсивности лазерного излучения) происходит резкое изменение его коэффициента пропускания, которое детектируется с помощью двух фотоприемников, установленных до и после образца. В результате эксперимента измеряется зависимость коэффициента пропускания образца от его отстройки относительно фокуса линзы, т.е. от интенсивности падающего на образец светового пучка.

Существует два вида z-сканирования с открытой и закрытой апертурой (рисунок 2.7). Как следует из названия, принципиальным отличием этих двух видов z-сканирования является ограничение апертуры фотоприемника, измеряющего мощность прошедшего через образец лазерного излучения, за счет диафрагмы, установленной перед ним. Зависимости, измеренные по этим методикам, также отличаются. В случае z-сканирования с открытой апертурой получается симметричная зависимость относительно положения, соответствующего фокусу линзы (верхняя правая картинка на рисунке 2.7). Во втором случае – ассиметричная зависимость (нижняя правая картинка на рисунке 2.7).

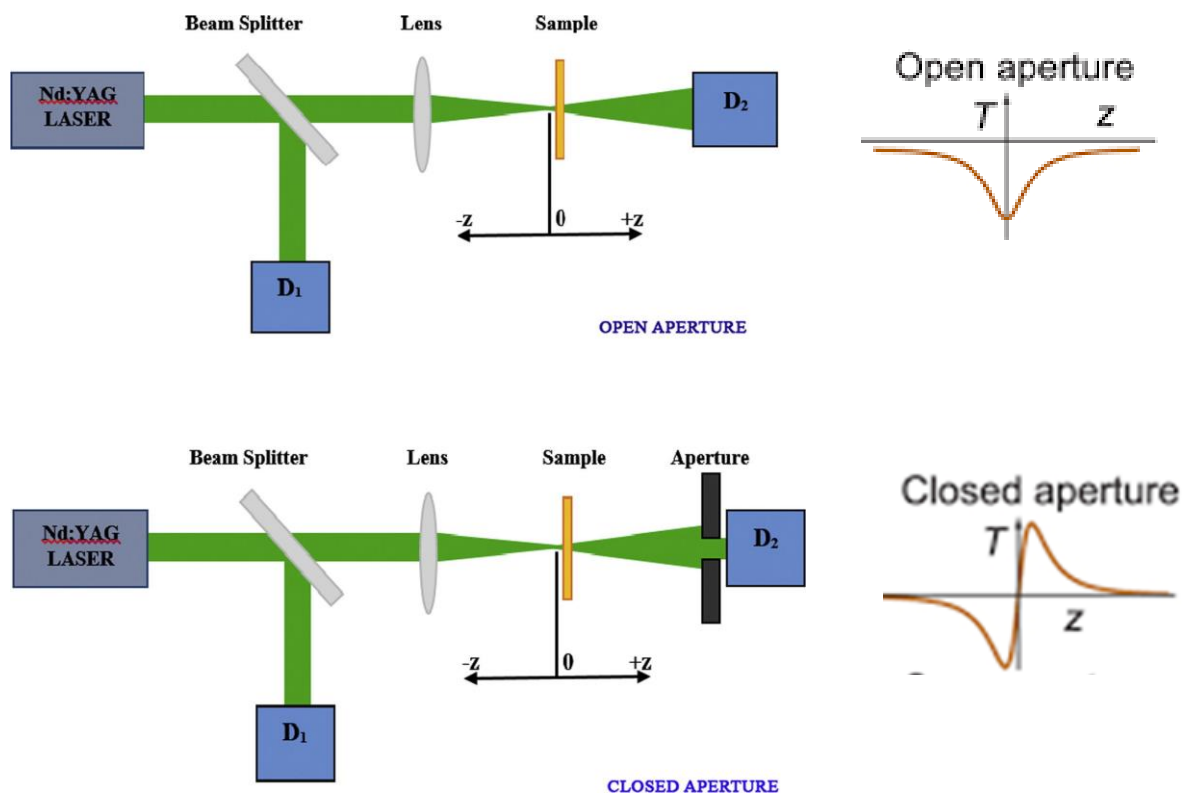


Рисунок 2.7 – Схема метода z-сканирования с открытой (слева сверху) и закрытой апертурой (слева снизу)[170] и типичные зависимости z-сканирования с открытой (справа сверху) и закрытой апертурой (справа снизу).[171]

Возникновение асимметрии на зависимости, которая детектируется при ограничении апертуры фотоприемника, связано с явлением самофокусировки или самодифракции лазерного излучения в образце. Первую методику

используют для измерения коэффициента двухфотонного поглощения, а вторую методику – для определения нелинейного показателя преломления.

Измерение двухфотонного поглощения в исследуемых нанопластинках осуществлялось по экспериментальной методике z-сканирования с открытой апертурой посредством установки, схематично изображенной на рисунке 2.8.

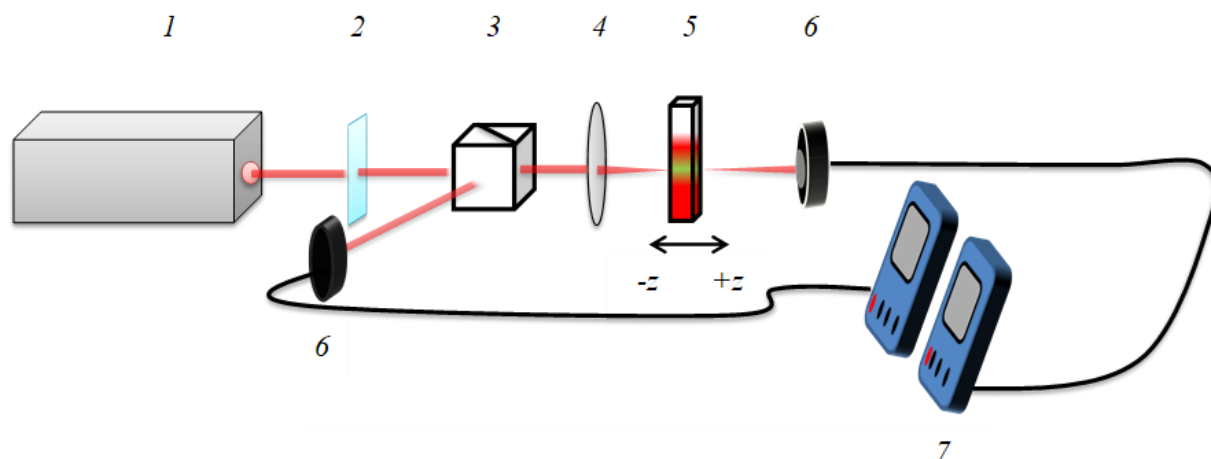


Рисунок 2.8 – Схема установки z-сканирования с открытой апертурой: 1 - фемтосекундный лазер Optosystems FL-300; 2 - полуволновая пластина; 3 - призма Глана – Тейлора; 4 - линза ($f = 10$ см); 5 - коллоидный раствор исследуемых нанопластинок в 1 мм-кювете; 6 – фоточувствительные приемники измерителей мощности; 7 - консоли измерителей мощности.

В целях обеспечения достаточной для наблюдения нелинейных эффектов интенсивности в качестве источника излучения использовался фемтосекундный волоконный лазер *OptoSystems FL-300* (1) с длиной волны излучения лазера 1064 нм, минимальной длительностью импульса ≈ 320 фс и частотой следования импульсов 100 кГц. Максимальная энергия в импульсе лазера составляет 2 мкДж. Таким образом, поглощение в нанопластинках осуществлялось за счет двухфотонного взаимодействия лазерного излучения с их экситонами. Лазерное излучение фокусировалось линзой (4) с фокусным расстоянием 10 см на кювету с коллоидным раствором нанопластинок (5). Кювета устанавливалась на механическом линейном трансляторе, который позволял перемещать ее вдоль оптической оси линзы (4) (ось z на рисунке 2.8). Мощность падающего и прошедшего лазерного излучения измерялась с

помощью двух фотодетекторов (6), присоединенных к консолям измерителя мощности *Ophir NOVA II* (7). Изменение мощности лазерного излучения осуществлялось посредством поворота полуволновой пластинки (2) относительно призмы Глана-Тейлора (3), которая использовалась в качестве поляризатора.

Для расчета интенсивности лазерного пучка в положении фокуса линзы (4) необходимо было определить его размер в перетяжке. Радиус лазерного пучка в перетяжке рассчитывался по формуле (2.6), которая приведена ниже [172]:

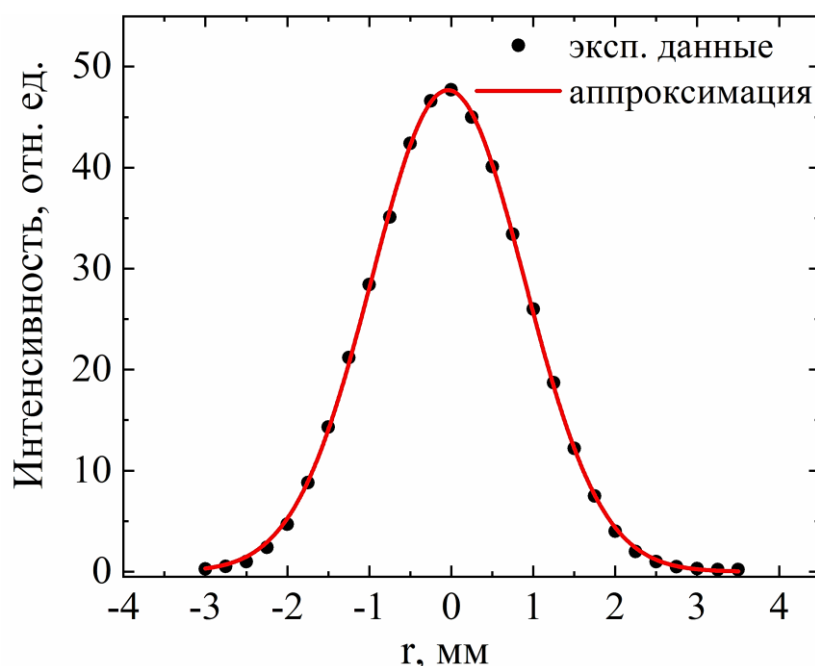
$$r_0 = \frac{2\lambda f}{\pi D}, \quad (2.6)$$

где $\lambda = 1064$ нм-длина волны лазера, $f = 10$ см-фокусное расстояние линзы, D —диаметр падающего лазерного пучка на входе фокусирующей линзы. Размер лазерного пучка на входе в линзу (4) определялся из пространственного распределения его интенсивности, которое измерялось с помощью сканирования поперечного сечения лазерного пучка волокном, соединённым с волоконным измерителем мощности. Измеренное пространственное распределение интенсивности лазерного пучка (рисунок 2.9) аппроксимировалось функцией Гаусса $I(r) = I_0 \exp\left(\frac{-2r^2}{w^2}\right)$. Из аппроксимации был определен диаметр входного лазерного пучка $D = 2w = 3,8$ мм, а из формулы (2.6) был рассчитан его радиус, который приблизительно составлял $r_0 = 18$ мкм.

Интенсивность возбуждающих лазерных импульсов в работе определялась с помощью выражения:

$$I = \frac{P_{cp} T}{S \tau}, \quad (2.7)$$

где P_{cp} – средняя мощность лазерного излучения, T – время между соседними лазерными импульсами, τ – длительность лазерного импульса, $S = \pi r^2$ – площадь поперечного сечения лазерного пучка, где r – его радиус.



Красной линией показана аппроксимация функцией Гаусса измеренного распределения.

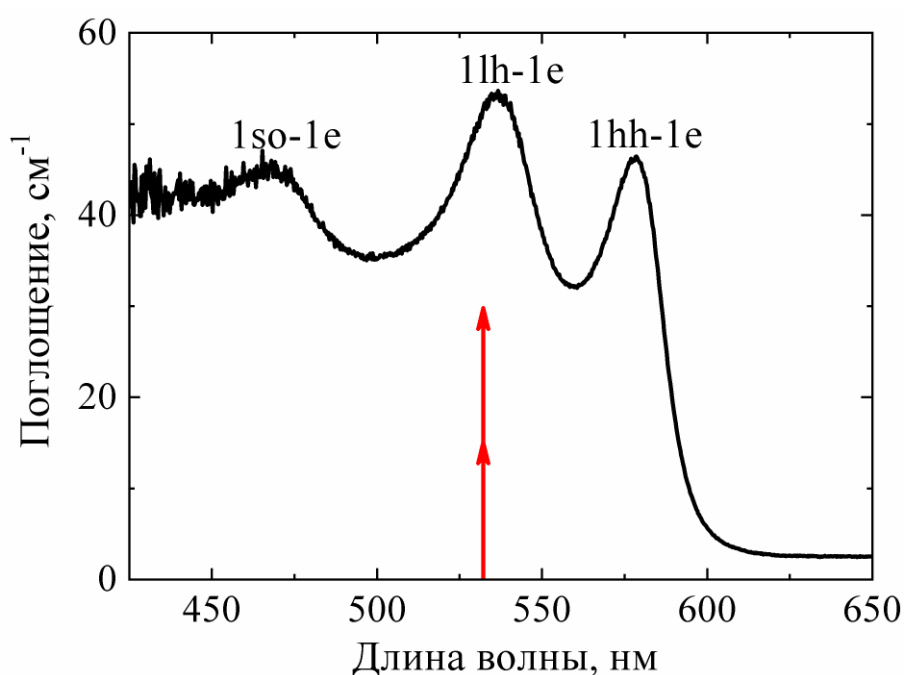
Рисунок 2.9 – Пространственное распределение интенсивности лазерного излучения на входе фокусирующей линзы.

2.5 Линейный спектр поглощения коллоидного раствора исследуемых нанопластинок CdSe/CdS

Исследование двухфотонного поглощения проводилось в коллоидных растворах нанопластинок CdSe/2CdS. Линейные спектры поглощения экспериментальных образцов представлены на рисунке 2.10. Спектр поглощения CdSe/2CdS характеризуется тремя пиками с максимумами на длинах волн 467 нм, 536 нм и 578 нм. Обнаруженные пики соответствуют экситонным переходам из валентных подзон спин-орбитально отщепленных дырок (1so-1e), легких дырок (1lh-1e) и тяжелых дырок (1hh-1e) в подзону проводимости соответственно. Три отчетливых экситонных пика указывают

на высокое качество синтезированных нанопластинок (высокая монодисперсность по толщине и малое количество дефектов в нанопластинках).

Эффективное поглощение лазерного излучения в нанопластинках происходит при резонансном возбуждении их экситонного перехода. Как можно заметить на рисунке 2.10, длина волны двухфотонного лазерного возбуждения, отмеченная на линейных спектрах поглощения красными стрелками, практически совпадает с положением экситонного пика легких дырок. Таким образом, выбор экспериментального образца для исследования нелинейного поглощения обуславливается возможностью резонансного двухфотонного возбуждения экситонов, связанных с легкими дырками, в данных нанопластинках.

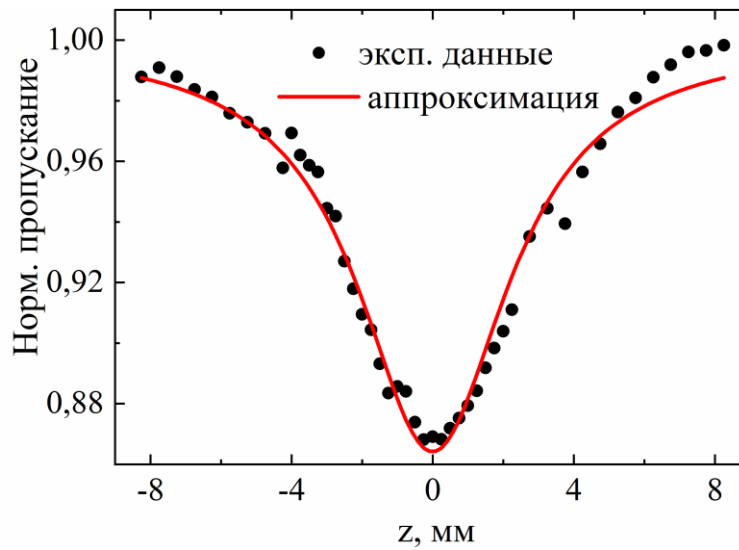


Красные стрелки на спектре указывают длину волны, на которой осуществлялось двухфотонное лазерное возбуждение исследуемых наноструктур.

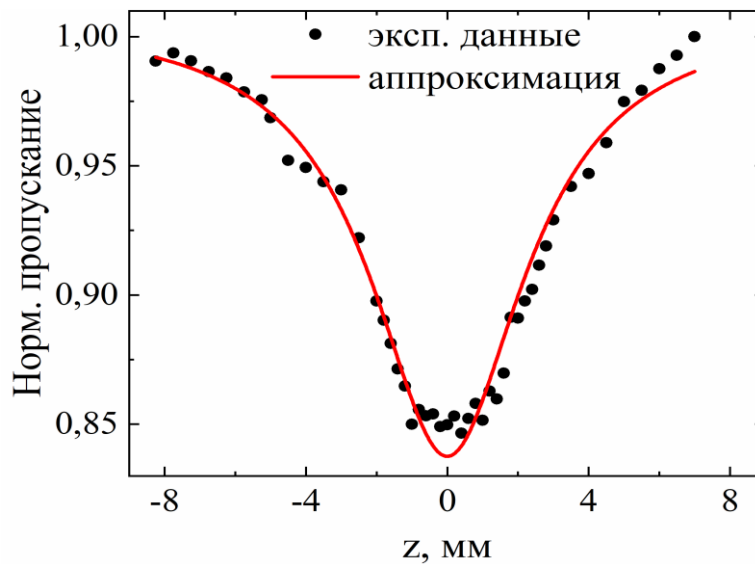
Рисунок 2.10 – Линейный спектр поглощения нанопластинок CdSe/2CdS.

2.6 Результаты измерений нелинейного поглощения в двухфотонно возбужденных нанопластинках CdSe/CdS

Результаты эксперимента по методике z-сканирования с открытой апертурой для нанопластинок CdSe/2CdS представлены на рисунках 2.11а и 2.11б для максимальной интенсивности в районе фокуса 73 ГВт/см^2 и 78 ГВт/см^2 соответственно.



а)



б)

Рисунок 2.11 – Зависимость нормированного пропускания 1-мм кюветы с коллоидным раствором нанопластинок CdSe/2CdS от отстройки относительно фокуса линзы при различной максимальной интенсивности (а) $I_0 = 73 \text{ ГВт/см}^2$, (б) $I_0 = 78 \text{ ГВт/см}^2$.

Падение пропускания на 13% с минимумом в фокусе ($z=0$) на измеренной зависимости (рисунок 2.11а) обусловлено поглощением возбуждающего лазерного излучения экситонами тяжелых и легких дырок в нанопластинках. Полученные экспериментальные данные были аппроксимированы согласно выражению (2.8) [173]:

$$T_{open}(z) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-\beta I_0 L_{eff})^n}{(n+1)^{3/2} (1+x^2)^n}, \quad (2.8)$$

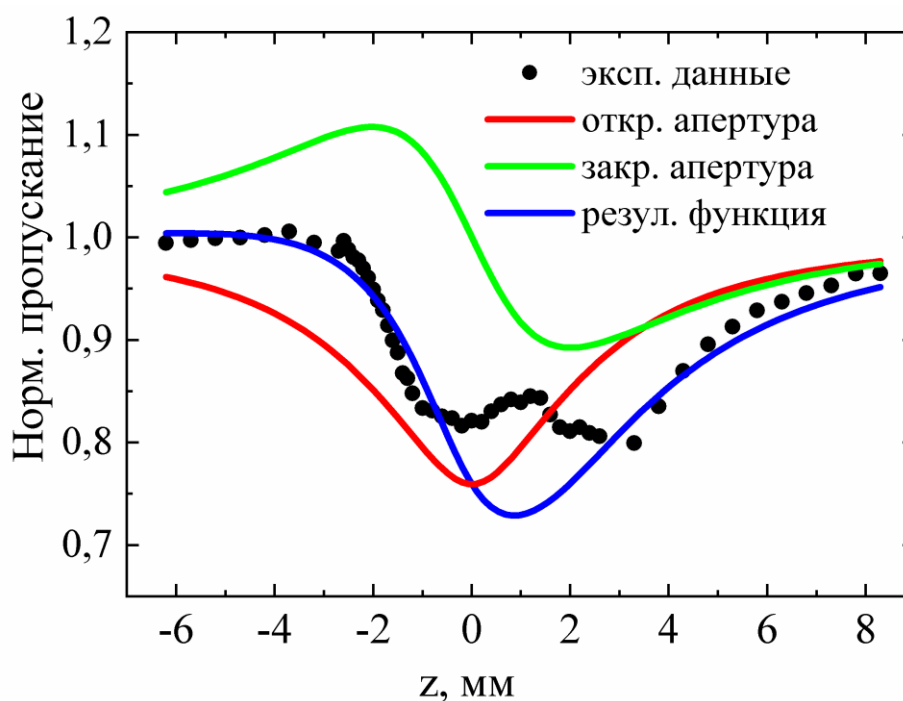
где β – коэффициент двухфотонного поглощения, I_0 – интенсивность в положении фокуса линзы, $L_{eff} = \frac{1-e^{\alpha L}}{\alpha}$, L – длина образца, α – коэффициент линейного поглощения нанопластинок, $x = \frac{z}{z_0}$, где z_0 – длина Рэлея.

Из аппроксимации экспериментальной зависимости был определен коэффициент двухфотонного поглощения нанопластинок CdSe/2CdS $\beta=0,08\pm 0,01$ см/ГВт. Было рассчитано их поперечное сечение двухфотонного поглощения $\sigma^{(2)} = \frac{\beta h\nu}{n} \approx 1,5 \times 10^6$ ГМ (1 ГМ= 10^{-50} см⁴·с·фотон⁻¹, $h\nu$ – энергия фотона, n – концентрация нанопластинок в коллоидном растворе ($n \approx 10^{15}$ см⁻³). Отклонение экспериментальных данных от аппроксимирующей кривой было объяснено тиндалевским рассеянием прошедшего лазерного излучения через коллоидный раствор.

Было проведено аналогичное измерение двухфотонного поглощения при более подробном сканировании в области перетяжки лазерного пучка с максимальной интенсивностью в фокусе 78 ГВт/см² (рисунок 2.11б). Обнаружено, что падение пропускания увеличилось на 3% по сравнению с предыдущим экспериментом и связано с увеличением двухфотонного поглощения лазерного излучения из-за более высокой, примерно на 7%, интенсивности возбуждения. Были определены коэффициент двухфотонного поглощения и поперечное сечение двухфотонного поглощения, которые

совпали с ранее полученными значениями $\beta=0,08\pm 0,01$ см/ГВт и $\sigma^{(2)} \approx 1,5 \times 10^6$ ГМ.

Однако при высоком уровне оптического возбуждения было обнаружено, что зависимость пропускания (рисунок 2.12) нанопластинок имеет несимметричную форму. Кроме того, на данном графике был выявлен максимум около точки $z=0$.



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 2.12 – Зависимость нормированного пропускания 1-мм кюветы с коллоидным раствором нанопластинок CdSe/2CdS от отстройки относительно фокуса линзы ($I_0=246$ ГВт/см²).

Было высказано предположение, что ассиметричная форма зависимости может быть связана с влиянием z-сканирования с закрытой (ограниченной) апертурой, возникающей вследствие самодефокусировки лазерного излучения, прошедшего через образец. В нашем случае z-сканирования с открытой апертурой ограничение апертуры фотоприемника происходило

ввиду конечного размера его фоточувствительной части. При высокой интенсивности возбуждения часть лазерного излучения, прошедшего через образец, не детектировалась измерителем мощности вследствие самодефокусировки лазерного пучка, что и приводило к несимметричной форме экспериментальной зависимости. Таким образом, было установлено, что при высокой интенсивности возбуждения происходило одновременное измерение согласно двум экспериментальным методикам z-сканирования с открытой и закрытой (ограниченной) апертурой, поэтому экспериментальная зависимость была аппроксимирована произведением функций (синяя кривая на рисунке 2.12), соответствующих обоим случаям z-сканирования.

В случае z-сканирования с закрытой апертурой пропускание описывается следующей формулой (2.9) [174]:

$$T_{closed} = 1 + \frac{4x\langle\Delta\Phi\rangle}{(1+x^2)(9+x^2)}, \quad (2.9)$$

где $\langle\Delta\Phi\rangle$ – осевой фазовый сдвиг в фокусе, $x = \frac{z}{z_0}$.

Форма аппроксимирующей кривой z-сканирования с закрытой апертурой, как и предполагалось, соответствует самодефокусировке, которая была вызвана термическим воздействием высокоинтенсивных падающих лазерных импульсов из-за их высокой частоты повторения [175]. Кроме того, благодаря аппроксимации был рассчитан нелинейный показатель преломления из выражения $n_2 = \frac{\langle\Delta\Phi\rangle\lambda}{\sqrt{2}\pi I_0 L_{eff}} \approx -5 \times 10^{-16} \text{ см}^2/\text{Вт}$. Полученная функция хорошо аппроксимирует края экспериментальной зависимости, а ее минимум пропускания смещен вправо по графику. Однако в области максимальной интенсивности результирующая кривая лежит ниже экспериментально измеренных значений. Обнаруженное отклонение может быть обусловлено генерацией вынужденного излучения. Минимум результирующей кривой (максимальное нелинейное двухфотонное поглощение) и максимум экспериментального графика совпадают, что также

может свидетельствовать о наличии вынужденного излучения при высокоинтенсивном возбуждении.

2.7 Выводы ко второй главе

1. Исследованы особенности нелинейного поглощения в коллоидном растворе нанопластинок CdSe/2CdS при двухфотонном лазерном возбуждении их экситонных состояний. Определен коэффициент двухфотонного поглощения $\beta=0,08\pm 0,01$ см/ГВт и поперечное сечение двухфотонного поглощения $\sigma^{(2)} \approx 1,5 \times 10^6$ ГМ для коллоидных нанопластинок CdSe/2CdS. Также был обнаружен нелинейный показатель преломления $n_2 \approx -5 \times 10^{-16}$ см²/Вт для нанопластинок CdSe/2CdS.
2. Обнаруженная асимметричная форма зависимости z-сканирования с открытой апертурой при высокоинтенсивном лазерном возбуждении ($I_0 \approx 0,25$ ТВт/см²) нанопластинок CdSe/2CdS объясняется одновременным измерением двухфотонного поглощения согласно двум экспериментальным методикам: z-сканирования с открытой и закрытой (ограниченной) апертурой вследствие термоиндуцированной самодефокусировки мощных лазерных импульсов, прошедших через кювету с коллоидным раствором нанопластинок. Кроме того, на данной зависимости был обнаружен максимум при трансляции экспериментального образца в области перетяжки лазерного пучка, который, вероятно, связан с генерацией вынужденного излучения в коллоидном растворе нанопластинок.

ГЛАВА 3 ДВУХФОТОННАЯ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРАХ НАНОПЛАСТИНОК СЕЛЕНИДА КАДМИЯ

3.1 Экспериментальные образцы и установка для измерения их спектров фотолюминесценции

Экспериментальное исследование свойств двухфотонной фотолюминесценции проводилось в коллоидных растворах нанопластинок CdSe с двумя монослоями оболочки CdS, которые были подробно описаны в разделе 2.5 предыдущей главы. Данный экспериментальный образец был выбран для изучения двухфотонной фотолюминесценции ввиду того, что он обладает резонансным поглощением на длине волны двухфотонного лазерного возбуждения (красные стрелки на рисунке 2.10), и, как следствие, должен излучать максимальную мощность фотолюминесценции. Начальная концентрация n_0 нанопластинок CdSe/CdS в коллоидном растворе составляла порядка 10^{15} см⁻³.

Для исследования двухфотонной фотолюминесценции в коллоидном растворе нанопластинок была модифицирована ранее использованная экспериментальная установка (рисунок 3.1). Вместо фотоприемника, детектирующего мощность прошедшего лазерного излучения, был установлен волновод (9), который присоединялся к спектрометру *Thorlabs CCS100/M*. Кювета с коллоидным раствором (6) устанавливалась относительно линзы (5) ($f=10$ см) на ее фокусном расстоянии и ее положение не менялось во время проведения эксперимента. Чтобы собрать часть излучения фотолюминесценции нанопластинок в волновод (9) использовалась линза с большой апертурой (7) и фокусным расстоянием 5 см, которая устанавливалась на двойном фокусном расстоянии от образца (6) и волновода (9). Возбуждение двухфотонной фотолюминесценции осуществлялось с помощью фемтосекундного излучения лазера

Optosystems FL-300 ($\lambda_{\text{лаз}}=1064$ нм, $\tau_{\text{имп}}\approx 320$ фс, $\nu=100$ кГц). Возбуждающее лазерное излучение частично отражалось (4%) от светоделительной пластинки (4), и отраженное излучение измерялось с помощью фотодетектора (10). Таким образом контролировалась мощность падающего лазерного излучения. Кроме того, перед волноводом (9) устанавливался набор цветных ИК-фильтров (СЗС-24, СЗС-26) (8), поглощающий лазерное излучение. Интенсивность лазерного возбуждения в перетяжке рассчитывалась таким же образом, как описано в разделе 2.4.

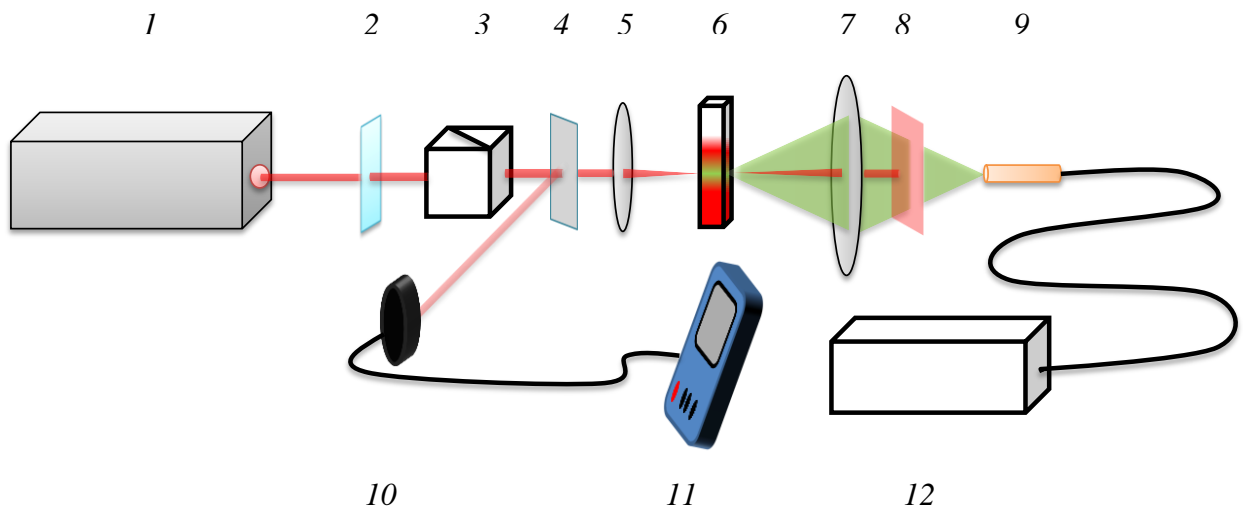
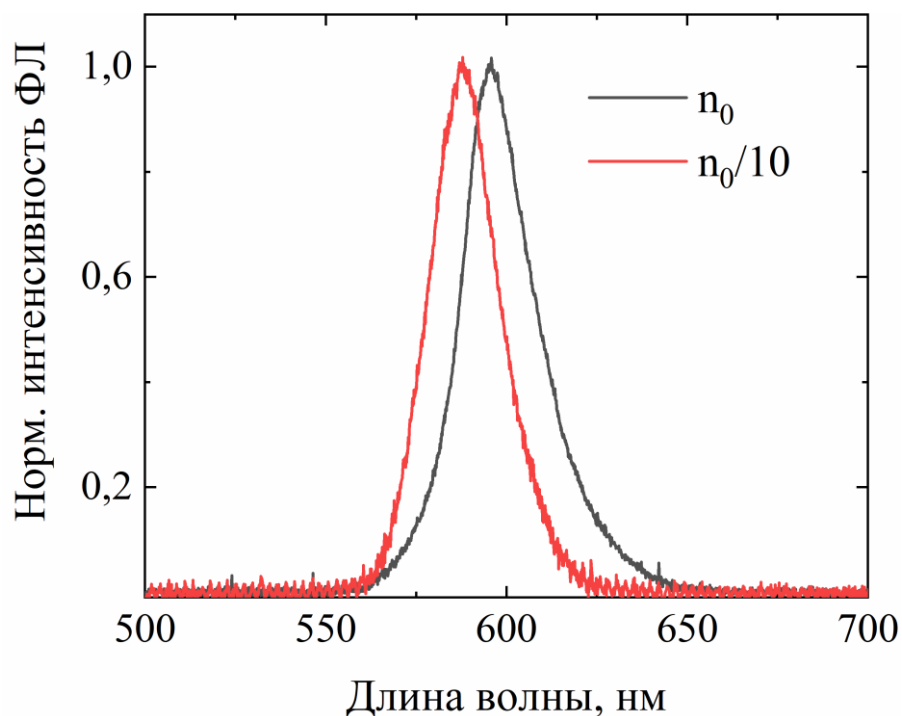


Рисунок 3.1 – Схема экспериментальной установки для измерения фотолюминесценции исследуемых нанопластинок. 1 – Optosystems FL-300 фемтосекундный лазер; 2 – полуволновая пластинка; 3 – призма Глана –Тейлора; 4 – светоделительная пластинка; 5 – линза ($f=10$ см); 6 – коллоидный раствор нанопластинок CdSe/CdS в 1-мм кювете; 7 – линза с большой апертурой ($f=5$ см); 8 – ИК-фильтры; 9 – оптоволоконный волновод; 10 – фотодетектор; 11 – консоль измерителя мощности; 12 – Thorlabs CCS100/M-спектрометр.

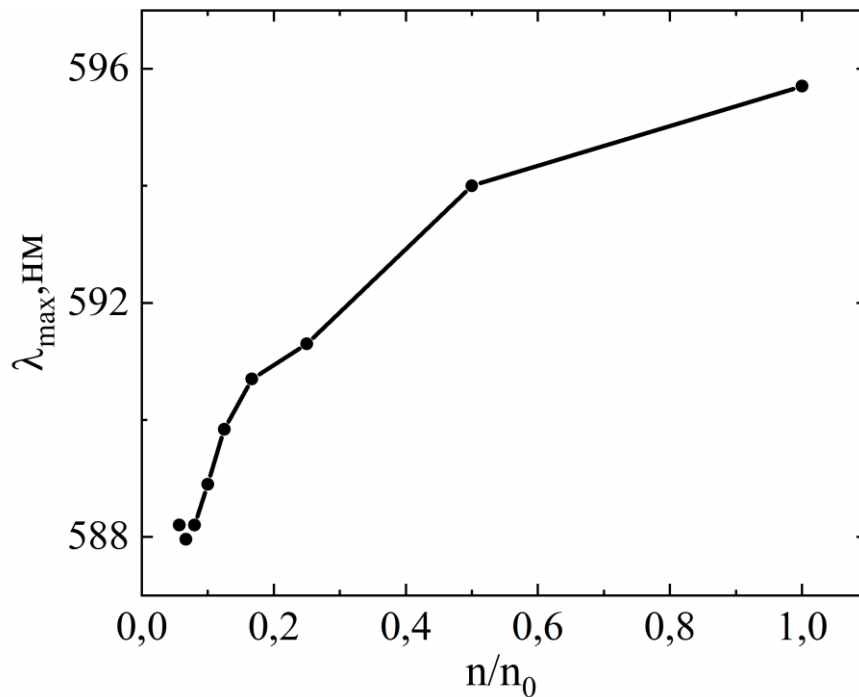
3.2 Двухфотонная фотолюминесценция нанопластинок при различных интенсивностях возбуждения и концентрациях

В работе были измерены спектры двухфотонной фотолюминесценции в коллоидном растворе нанопластинок CdSe/2CdS при разных концентрациях наноструктур в растворе. Концентрация нанопластинок в коллоидном растворе в процессе эксперимента варьировалась путем добавления растворителя N-метилформамида. Сравнивая спектры нанопластинок при различной концентрации (рисунок 3.2), был обнаружен длинноволновый сдвиг длины волны максимума фотолюминесценции при росте их концентрации в коллоидном растворе и построена его концентрационная зависимость (рисунок 3.3).



n_0 – начальная концентрация наноструктур CdSe/2CdS в растворе (порядка 10^{15} см⁻³).

Рисунок 3.2 – Нормированный спектр фотолюминесценции при различной концентрации наноструктур CdSe/2CdS.



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

Рисунок 3.3 – Зависимость длины волны максимума интенсивности фотолюминесценции от относительной концентрации в коллоидном растворе нанопластинок CdSe/2CdS.

Чтобы объяснить появления длинноволнового сдвига максимума фотолюминесценции нанопластинок CdSe/2CdS были построены их спектры фотолюминесценции и линейного поглощения на одном графике. Было показано, что линейный спектр поглощения (синяя пунктирная линия на рисунке 3.4) и фотолюминесценции нанопластинок (черная линия на рисунке 3.4) пересекаются в коротковолновой области, что приводит к красному сдвигу длины волны максимума фотолюминесценции на результирующем спектре фотолюминесценции (красная линия на рисунке 3.4). Таким образом, причиной обнаруженного сдвига длины волны в исследуемых нанопластинках является перепоглощение излучения фотолюминесценции самими наноструктурами.

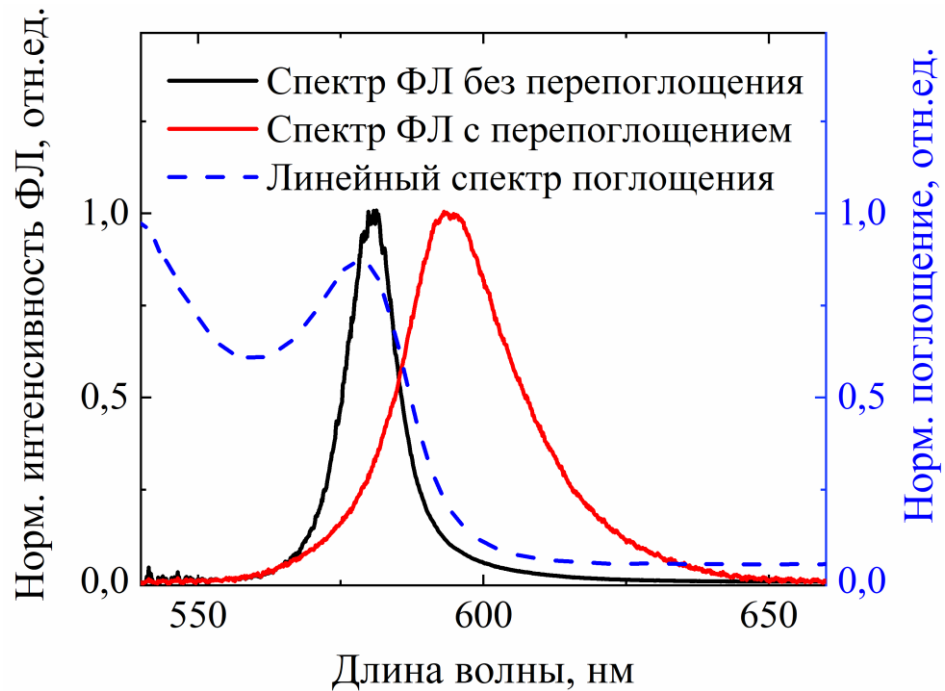


Рисунок 3.4 – Спектры фотолюминесценции нанопластинок CdSe/2CdS с (красная кривая) и без (черная кривая) учета перепоглощения самими нанопластинками.

Кроме того, на рисунке 3.3 при средних концентрациях нанопластинок CdSe/2CdS было выявлено уменьшение скорости роста длинноволнового сдвига. Данное явление может быть объяснено с помощью зависимости коэффициента поглощения экситонного пика нанопластинок, связанного с тяжелыми дырками, от их концентрации в растворе (рисунок 3.5). При низких концентрациях нанопластинок данная зависимость имеет линейный вид (красная линия на рисунке 3.5). Однако с увеличением концентрации зависимость становится нелинейной, что связано с процессом насыщения коллоидного раствора нанопластинками. Поскольку за перепоглощение коротковолновой части спектра фотолюминесценции ответственны именно экситоны, связанные с тяжелыми дырками, то уменьшение скорости роста их поглощения замедляет изменение длинноволнового сдвига фотолюминесценции.

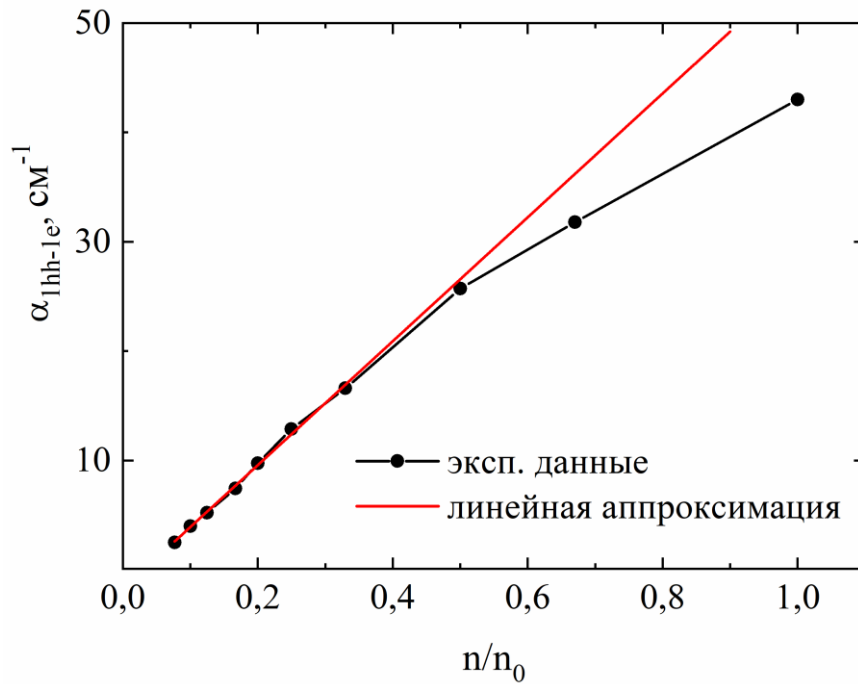
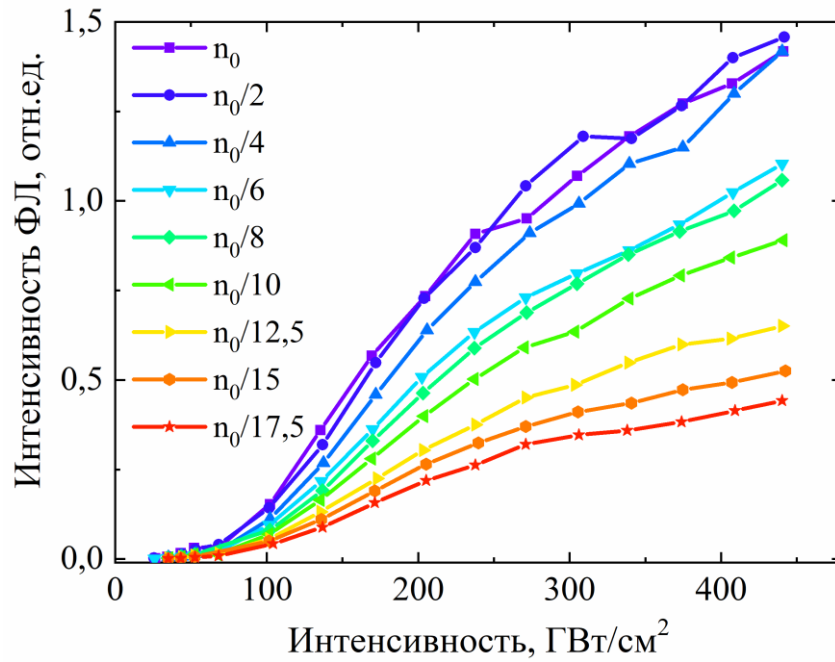


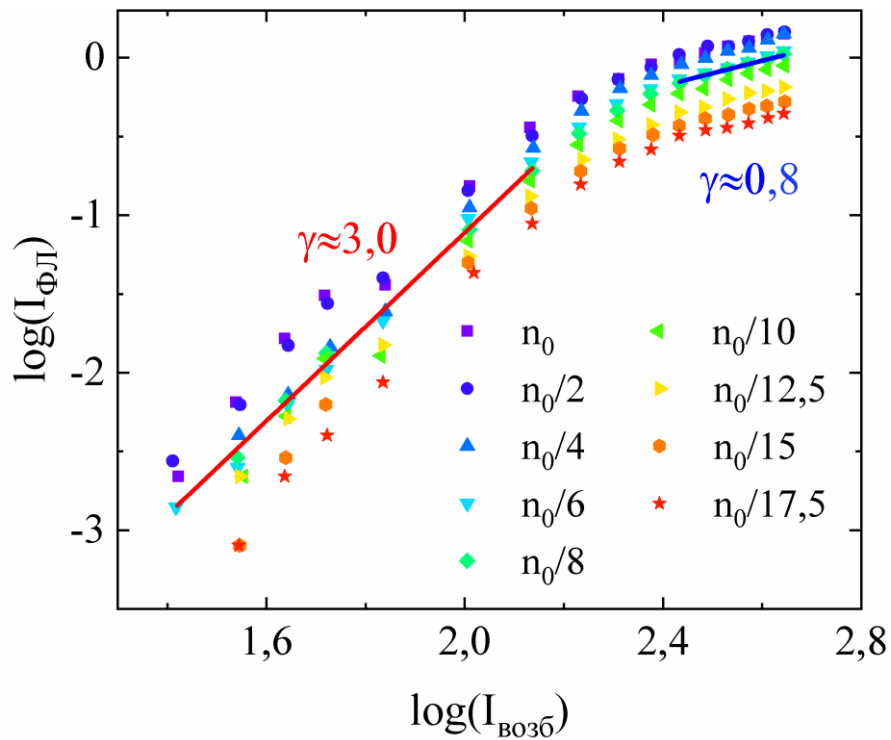
Рисунок 3.5 – Концентрационная зависимость коэффициента поглощения экситонного перехода нанопластинок CdSe/2CdS, связанного с тяжелыми дырками

Зависимости интенсивности фотолюминесценции от интенсивности лазерного возбуждения при разных концентрациях наноструктур в растворе представлены на рисунке 3.6а. На данных зависимостях было обнаружено два отличных участка роста. В диапазоне интенсивностей приблизительно до 200 ГВт/см² выявлен нелинейный рост интенсивности фотолюминесценции. При более высоких значениях интенсивности (выше 230 ГВт/см²) экспериментальные зависимости становятся близкими к линейным. Для более детального анализа рассматриваемых зависимостей были построены их логарифмы (рисунок 3.6б). Чтобы определить скорости роста зависимостей, каждый из двух вышеуказанных участков был аппроксимирован выражением:

$$\log(I_{\text{ФЛ}}) = \gamma \cdot \log(I_{\text{Возб}}) + \text{const.} \quad (3.1)$$



а)



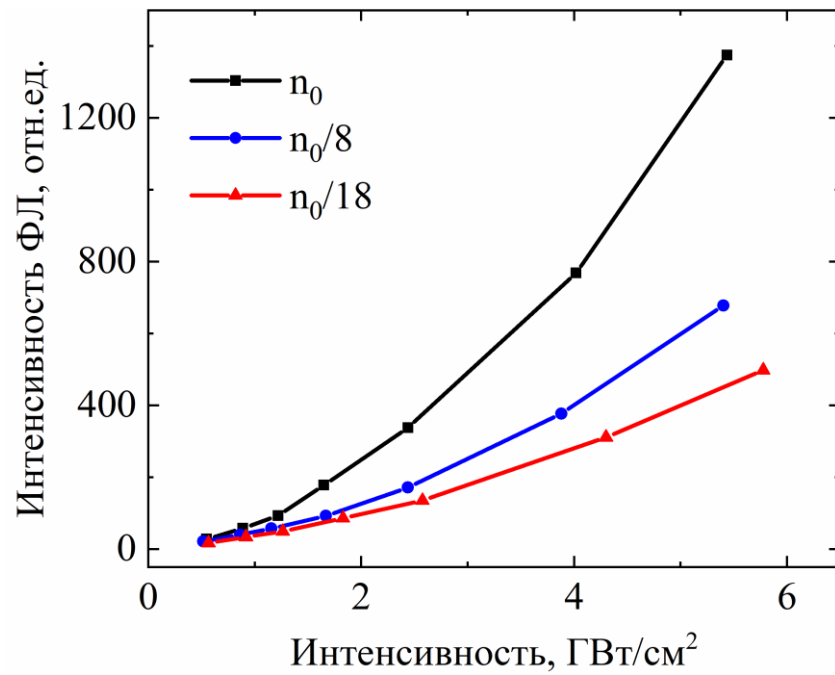
б)

Рисунок 3.6 – (а) Зависимость интенсивности фотолюминесценции нанопластинок CdSe/2CdS от интенсивности возбуждающих лазерных импульсов для различных концентраций наноструктур в коллоидном растворе. (б) Логарифмы вышеуказанной зависимости.

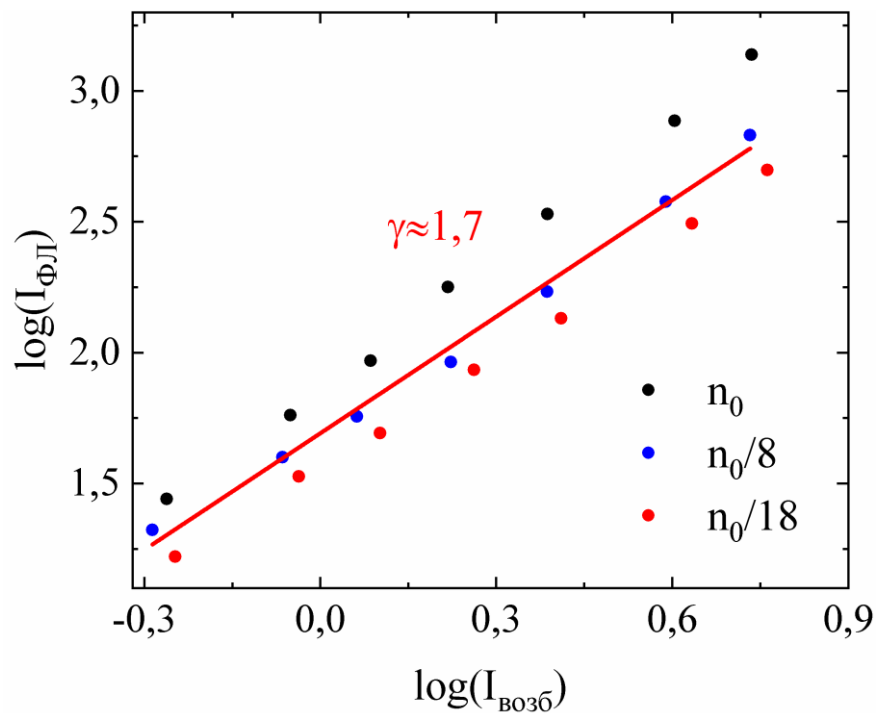
Было обнаружено, что измеренные зависимости ниже 200 ГВт/см^2 описываются степенной функцией с показателем степени γ в диапазоне 2,8-3,1. Поскольку показатели степени имеют близкие значения, то для описания наблюдаемых зависимостей была выбрана степенная функция со средним показателем степени γ около 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 [121, 122, 127, 156, 176].

Для объяснения причины несоответствия обнаруженной скорости роста интенсивности фотолюминесценции с ранее полученной в других работах было предложено измерить спектры фотолюминесценции нанопластинок при более низких интенсивностях лазерного возбуждения по аналогичной экспериментальной схеме (рисунок 3.1). В качестве источника излучения использовался фемтосекундный лазер *Solar LS FX200-8* ($\lambda_{\text{лаз}}=1030 \text{ нм}$, длительность импульса $\tau_{\text{лаз}}\approx 150 \text{ фс}$, частота следования импульсов $\nu=1 \text{ МГц}$). Спектры фотолюминесценции были измерены с помощью спектрометра *SpectraPro 2300i* с *CCD*-камерой *PIXIS 256*. Результаты данного эксперимента представлены на рисунке 3.7а,б.

Было установлено, что полученные зависимости (рисунок 3.7а) соответствуют степенной функции со средним показателем степени около 1,7, которая была определена из линейной аппроксимации логарифмов данной зависимости (красная линия на рисунке 3.7б).



а)



б)

Рисунок 3.7 – (а) Зависимость интенсивности фотолюминесценции нанопластинок CdSe/2CdS от интенсивности возбуждающих лазерных импульсов для различных концентраций наноструктур в коллоидном растворе. (б) Логарифмы вышеуказанной зависимости.

Известно, что двухфотонная фотолюминесценция в нанопластинках определяется излучением экситонов, а ее интенсивность описывается следующей формулой [123]:

$$I_{\text{ФЛ}} \propto \sigma^{(2)} G \eta n I_{\text{возб}}^2, \quad (3.2)$$

где $\sigma^{(2)}$ – поперечное сечение двухфотонного поглощения, G – эффективность сбора фотонов фотолюминесценции, η – квантовый выход фотолюминесценции, n – концентрация нанопластинок в растворе. Измеренные зависимости в диапазоне интенсивностей лазерного возбуждения 0,5-6 ГВт/см² близки к теоретическим, а их небольшое отклонение от выражения (3.2) может быть связано с перепоглощением и рассеянием излучения фотолюминесценции нанопластинками. Следовательно, при низкой интенсивности лазерного возбуждения основным источником излучения фотолюминесценции в нанопластинках являются экситоны.

Впрочем, измеренная скорость роста фотолюминесценции нанопластинок становится близкой к кубической в диапазоне интенсивностей лазерного возбуждения их экситонов 30-200 ГВт/см². В данном диапазоне интенсивностей происходит значительное увеличение экситонной плотности, и двум экситонам с общей энергией $2E_x$ становится более выгодно образовывать связанное состояние (биэкситон) с более низкой энергией $E_{xx} = 2E_x - E_{xx}^b$, где E_{xx}^b – соответствует энергии связи биэкситона [177]. В результате образуется большое количество биэкситонов, которые становятся основным источником фотолюминесценции в нанопластинках, а зависимость перестает быть квадратичной. Кроме того, в работе [177] было показано, что показатель степенной зависимости интенсивности биэкситонного излучения от интенсивности падающих лазерных импульсов в однофотонно возбужденных нанопластинках CdSe/CdS составляет 1,4. В случае двухфотонного возбуждения экситонных переходов в нанопластинках показатель степени удваивается и становится равным 2,8, что согласуется с

экспериментально определенными значениями показателя степени $\gamma \approx 3,0$. Таким образом, степенной участок роста фотолюминесценции со средним показателем степени 3,0 обуславливается биэкситонным излучением.

При дальнейшем росте интенсивности показатель степенной зависимости становится меньше единицы (средний показатель степени $\gamma \approx 0,8$ на рисунке 3.6б), что может быть объяснено следующим образом. По мере увеличения лазерной накачки выше 200 ГВт/см^2 в нанопластинках может возникать процесс заполнения фазового пространства экситонов, который приводит к увеличению экситон-экситонного взаимодействия [26] (Оже-рекомбинация двух экситонов [88]). Экситон-экситонное взаимодействие приводит к распаду экситона на дырку и электрон и, тем самым, увеличивает скорость безызлучательной рекомбинации. Другим фактором, влияющим на скорость роста фотолюминесценции, может быть, например, поглощение света на фотовозбужденных носителях (поглощение Друде [178]), что также увеличивает темп безызлучательной рекомбинации.

На рисунке 3.8 представлена зависимость интенсивности фотолюминесценции нанопластинок CdSe/2CdS от их концентрации в коллоидном растворе при фиксированной интенсивности лазерного возбуждения. При низких концентрациях наноструктур был обнаружен рост интенсивности фотолюминесценции, что обусловлено увеличением количества фотолюминесцирующих нанопластинок из-за роста коэффициента двухфотонного поглощения по мере изменения концентрации наноструктур в растворе. Однако при средней концентрации нанопластинок интенсивность фотолюминесценции насыщается. Данное явление связано с тем, что с ростом концентрации наноструктур может происходить концентрационное тушение фотолюминесценции [179, 180], возникающее из-за энергетического обмена между двумя близкорасположенными нанопластинками в концентрированном коллоидном растворе [181] и приводящее к безызлучательной рекомбинации в нанопластинках. Таким образом, концентрационное тушение уменьшает

рост фотолюминесценции. При максимальной концентрации нанопластинок в растворе и интенсивностях возбуждения 300-400 ГВт/см² было обнаружено незначительное уменьшение интенсивности фотолюминесценции, которое, вероятно, связано с доминирующим механизмом концентрационного тушения фотолюминесценции в высококонцентрированных растворах.

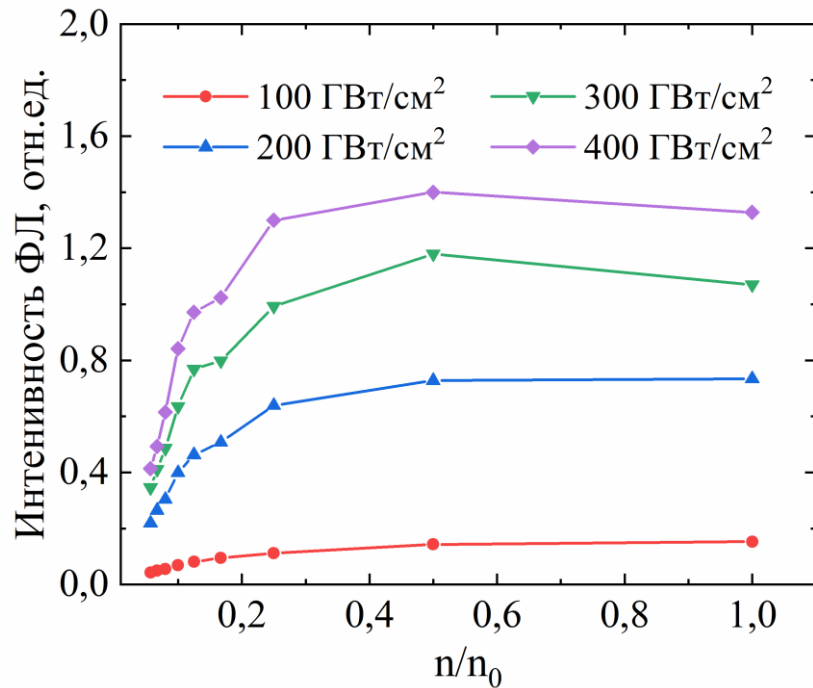


Рисунок 3.8 – Зависимости интенсивности фотолюминесценции нанопластинок от относительной концентрации в коллоидном растворе нанопластинок CdSe/2CdS.

3.3 Выводы к третьей главе

1. Изучены особенности двухфотонной фотолюминесценции в коллоидных растворах гетероструктурных нанопластинок на основе селенида кадмия. Впервые была обнаружена степенная зависимость интенсивности фотолюминесценции нанопластинок от интенсивности падающих лазерных импульсов с показателем степени около 3,0, которая была обусловлена преобладающим вкладом биекситонного излучения в фотолюминесценцию нанопластинок. Определено, что при высоких интенсивностях (выше 230 ГВт/см²) показатель степени данной

зависимости становится меньше 1, что может быть связано с увеличением темпа безызлучательной рекомбинации из-за экситон-экситонного взаимодействия (Оже-рекомбинация двух экситонов) и поглощения Друде.

2. Измерена концентрационная зависимость интенсивности фотолюминесценции коллоидных растворов нанопластинок CdSe/2CdS и обнаружено, что ее интенсивность насыщается при концентрации нанопластинок в растворе около 10^{15} см⁻³ ввиду двух сосуществующих и конкурирующих процессов: роста числа фотолюминесцирующих наноструктур и концентрационного тушения фотолюминесценции.
3. Установлено, что небольшое падение интенсивности фотолюминесценции в коллоидных растворах нанопластинок CdSe/2CdS с концентрацией порядка 10^{15} см⁻³ наблюдается при интенсивностях лазерного возбуждения выше 300 ГВт/см² и может быть объяснено механизмом концентрационного тушения их фотолюминесценции, доминирующим при данных значениях интенсивностей и концентраций.

ГЛАВА 4. ГЕНЕРАЦИЯ ВТОРОЙ ГАРМОНИКИ В ДВУХФОТОННО ВОЗБУЖДЕННЫХ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРАХ НАНОПЛАСТИНОК CdSe/CdS

4.1 Генерация второй гармоники

При взаимодействии интенсивного электромагнитного поля со средой зависимость ее поляризации от напряженности поля становится нелинейной и описывается следующим выражением:

$$P(E) = \chi^{(1)}E + \chi^{(2)}EE + \dots = P^{(1)} + P^{NL}, \quad (4.1)$$

где $P^{(1)}$ and P^{NL} – линейная и нелинейная поляризация среды, $\chi^{(n)}$ – тензор восприимчивости n^{o2o} -порядка, – напряженность электромагнитного поля. Необходимым условием генерации второй гармоники в веществе является наличие нелинейной восприимчивости среды второго порядка $\chi^{(2)}$, благодаря которой падающее лазерное излучение на частоте ω преобразуется в излучение с удвоенной частотой 2ω . Стоит отметить, что в изотропных средах восприимчивость второго порядка $\chi^{(2)}$ отсутствует.

Зависимость интенсивности излучения второй гармоники от интенсивности падающего излучения описывается выражением (4.2) [182, 183]:

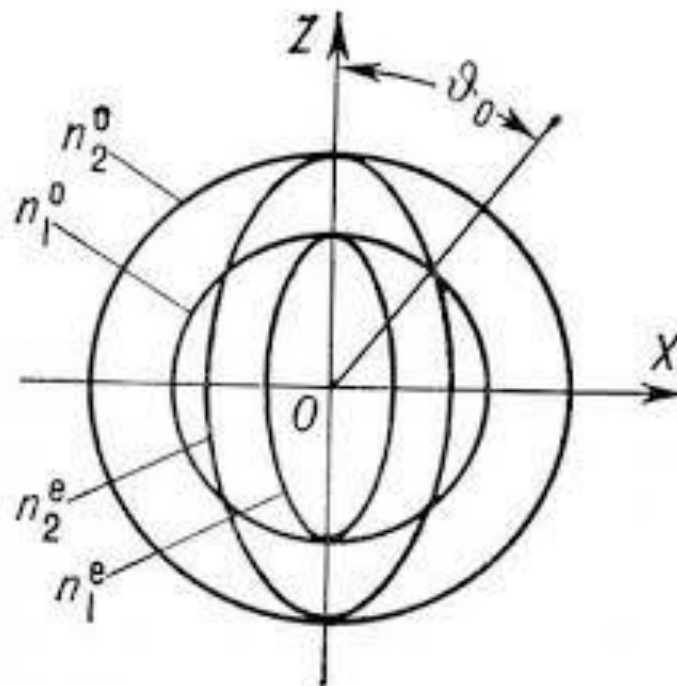
$$I(2\omega) = \frac{2\omega^2 |\chi_{eff}^{(2)}|^2 l^2 \sin^2(\Delta kl)}{n_w^3 c^3 \epsilon_0 (\Delta kl)^2} I^2(\omega), \quad (4.2)$$

где ω – частота основной гармоники лазерного излучения, $\chi_{eff}^{(2)}$ – эффективный нелинейный коэффициент, который зависит от материала и направления распространения излучения, l – длина исследуемого материала, $\Delta k = |2k(\omega) - k(2\omega)|$, n_w – показатель преломления материала на основной гармонике лазерного излучения, c – скорость света, ϵ_0 – электрическая постоянная.

Как можно заметить из выражения (4.2), интенсивность излучения второй гармоники становится максимальной в случае $\Delta k = 0$, то есть при выполнении условия фазового синхронизма волн основной и второй гармоники. С физической точки зрения фазовый синхронизм двух волн означает совпадение скоростей световых волн на основной частоте и на частоте второй гармоники. В результате фазового синхронизма происходит конструктивная интерференция волн на частоте 2ω в среде, генерируемых от разных атомов, и амплитуда второй гармоники увеличивается. При достаточной длине среды может быть достигнуто практически стопроцентное преобразование излучения основной гармоники в излучение на удвоенной частоте. Если условие фазового синхронизма не выполняется, то световая волна гармоники, генерируемая одним атомом, будет складываться с волной, испускаемой другим атомом, в разных фазах, и они не будут усиливать друг друга. В таком случае эффективность генерации второй гармоники будет крайне низкой.

В изотропном материале выполнению условия фазового синхронизма препятствует нормальная дисперсия показателя преломления. В случае анизотропной среды возникает явление двулучепреломления и становится возможным выполнение вышеупомянутого условия. На рисунке 4.1 показано сечение поверхности показателя преломления для обыкновенной (сфера) и необыкновенной волны (эллипсоид) в случае отрицательного одноосного анизотропного кристалла. Эллипсоид показателя преломления необыкновенной световой волны с частотой 2ω (вторая гармоника) пересекается со сферой показателя преломления обыкновенной волны с частотой ω (основная гармоника) в нескольких точках. Это означает, что скорости волн на основной и удвоенной частоте совпадают в определенных кристаллических направлениях (направлениях синхронизма), которые определяются точками пересечения двух поверхностей показателя преломления. Таким образом, условие фазового синхронизма в среде может

выполняться только при определенных углах падения излучения на ее поверхность.



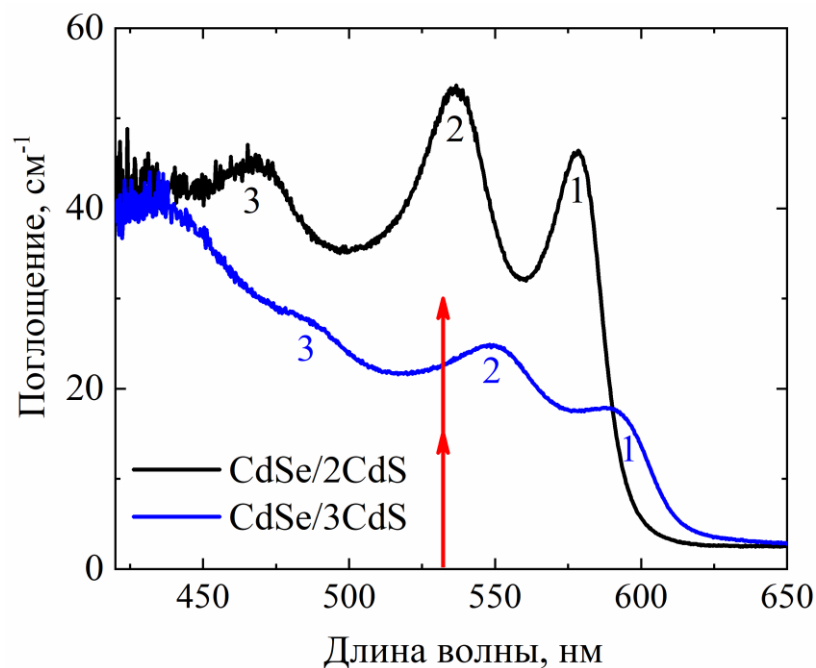
Окружность n_1^o пересекается с эллипсом n_2^e в точке, расположенной под углом θ_0 относительно оптической оси (направление синхронизма).

Рисунок 4.1 Сечения поверхностей показателя преломления отрицательного одноосного анизотропного кристалла: сферы для обыкновенной волны (n_1^o, n_2^o) и эллипсоиды для необыкновенной волны (n_1^e, n_2^e), распространяющейся на частоте ω и 2ω [169, 184].

Стоит отметить, что генерация второй гармоники в отличие от излучения двухфотонной фотолюминесценции имеет узкую спектральную полосу, отстроенную по спектру от основной лазерной гармоники на половину ее длины волны. Кроме того, излучение второй гармоники является направленным, а эффективность ее генерации сильно зависит от направления ее лазерного возбуждения в нелинейном кристалле.

4.2 Экспериментальное исследование генерации второй гармоники в нанопластинках CdSe/CdS

Генерация второй гармоники была исследована в коллоидных растворах нанопластинок CdSe с двумя и тремя монослоями оболочки CdS. Линейные спектры поглощения вышеуказанных нанопластинок представлены на рисунке 4.2.



Цифрой 1 обозначен экситонный переход (1hh-1e), 2- переход (1lh-1e) и 3-переход (1so-1e).

Длина волны двухфотонного возбуждения нанопластинок обозначена красными стрелками на рисунках.

Рисунок 4.2 – Линейные спектры поглощения нанопластинок CdSe/2CdS и CdSe/3CdS.

Линейный спектр поглощения нанопластинок CdSe/2CdS имеет три экситонных резонанса на длинах волн 467 нм (1so-1e), 536 нм(1lh-1e) и 578 нм (1hh-1e). Также три максимума, соответствующие различным экситонным переходам, были обнаружены на спектре поглощения коллоидного раствора нанопластинок CdSe/3CdS на длинах волн 488 нм (1so-1e), 549 нм (1lh-1e) и 589 нм (1hh-1e). На спектрах поглощения можно заметить, что экситонные пики нанопластинок CdSe/3CdS сдвинуты в длинноволновую область по

сравнению с аналогичными пиками нанопластинок CdSe/2CdS. Обнаруженный сдвиг пиков обусловлен уменьшением энергии основного квантово-размерного уровня электрона, легких и тяжелых дырок в нанопластинках CdSe/3CdS из-за увеличения толщины оболочки. Уширение экситонных пиков на спектре поглощения нанопластинок CdSe/3CdS связано с дефектами в структуре, образованными в процессе роста данных образцов. Для измерения излучения второй гармоники была использована такая же экспериментальная установка, что и для измерения их спектров фотолюминесценции (рисунок 3.1).

Были измерены спектры фотоэмиссии при сравнимых концентрациях нанопластинок CdSe/3CdS и CdSe/2CdS в коллоидных растворах (ниже 10^{15} см⁻³), которые продемонстрированы на рисунке 4.3а,б. На данных спектрах фотоэмиссии нанопластинок CdSe/CdS был обнаружен узкий пик на 532 нм, который соответствует излучению второй гармоники и расположен слева от пика фотолюминесценции на 605 нм для нанопластинок с тремя монослоями оболочки CdS и 589 нм для нанопластинок с двумя монослоями оболочки CdS. Разница в положениях максимумов интенсивности фотолюминесценции и ее ширине на спектрах двух экспериментальных образцов может быть объяснена аналогичным образом, как это было сделано для их спектров поглощения. Кроме того, можно заметить, что амплитуды интенсивности излучения второй гармоники и фотолюминесценции на спектре нанопластинок CdSe/2CdS отличаются более чем в 3 раза (рисунок 4.3б), а на спектре CdSe/3CdS данные амплитуды практически идентичны (рисунок 4.3а). Отметим, что интенсивность пиков второй гармоники у данных образцов в пределах ошибки измерений практически не отличается. Различия же в амплитуде фотолюминесценции двух образцов обусловлены отстройкой длины волны двухфотонного возбуждения от экситонного пика у нанопластинок CdSe/3CdS (длина волны возбуждения, обозначенная красными стрелками, расположена левее от длины волны экситонного

перехода ($11h-1e$)—цифра 2 под синей кривой на рисунке 4.2) и большим количеством дефектов, которые приводят к увеличению безызлучательных процессов.

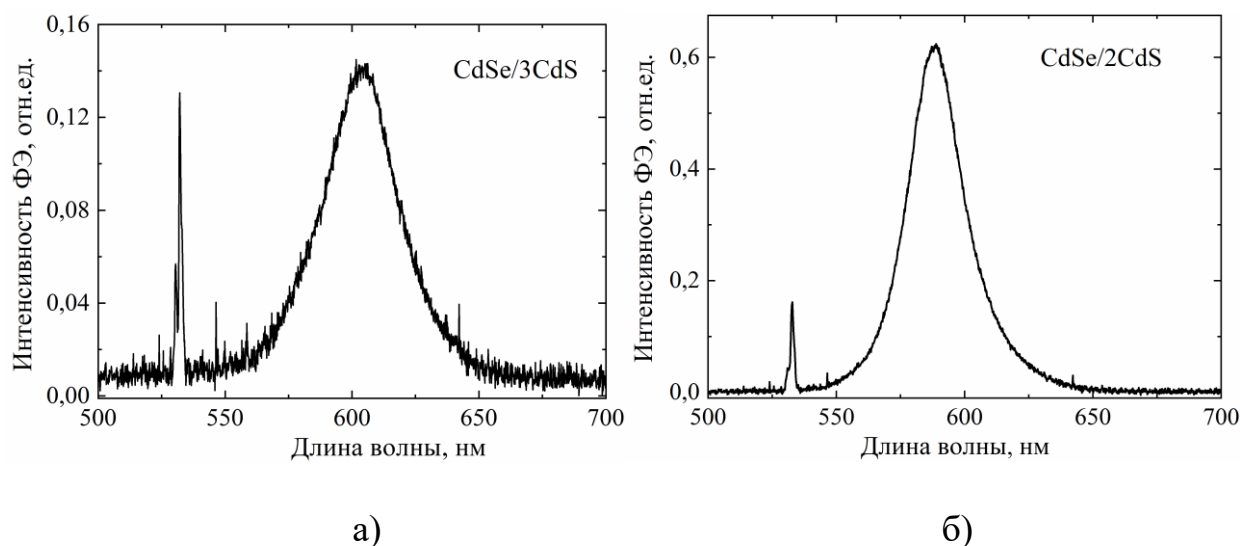


Рисунок 4.3 –Спектр фотоэмиссии коллоидного раствора нанопластинок CdSe/3CdS (а) и CdSe/2CdS (б) при лазерном возбуждении на длине волны 1064 нм.

Как упоминалось выше, источником генерации второй гармоники в среде является отличная от нуля ее восприимчивость второго порядка $\chi^{(2)}$, что приводит к преобразованию падающего монохроматического излучения на частоте ω в излучение на частоте 2ω . Исследуемые в работе нанопластины обладают кристаллической структурой цинковой обманки (раздел 2.1, вставка на рисунке 2.1). У кристаллов с подобной структурой отсутствует центр инверсии и имеется несколько идентичных компонент восприимчивости второго порядка $\chi^{(2)}$ [185]. Следовательно, генерация второй гармоники может происходить в их объеме.

Поверхность кристаллов можно рассматривать в качестве еще одного источника второй гармоники. Из-за нарушенной симметрии на поверхности кристалла возможно появление нескольких составляющих восприимчивости второго порядка $\chi^{(2)}$ [185, 186]. Кроме того, у гетероструктурных нанопластинок имеется граница раздела между двумя материалами ядра CdSe и оболочки CdS. Поэтому межповерхностная компоненты нелинейной

восприимчивости также могут вносить свой вклад в генерацию второй гармоники. Таким образом, генерация второй гармоники в коллоидных нанопластинках CdSe обусловлена совокупным излучением второй гармоники от объема и поверхности каждого возбужденного нанокристалла.

Зависимости интенсивности второй гармоники нанопластинок CdSe/3CdS и CdSe/2CdS от интенсивности возбуждающего лазерного излучения представлены на рисунке 4.4а,б.

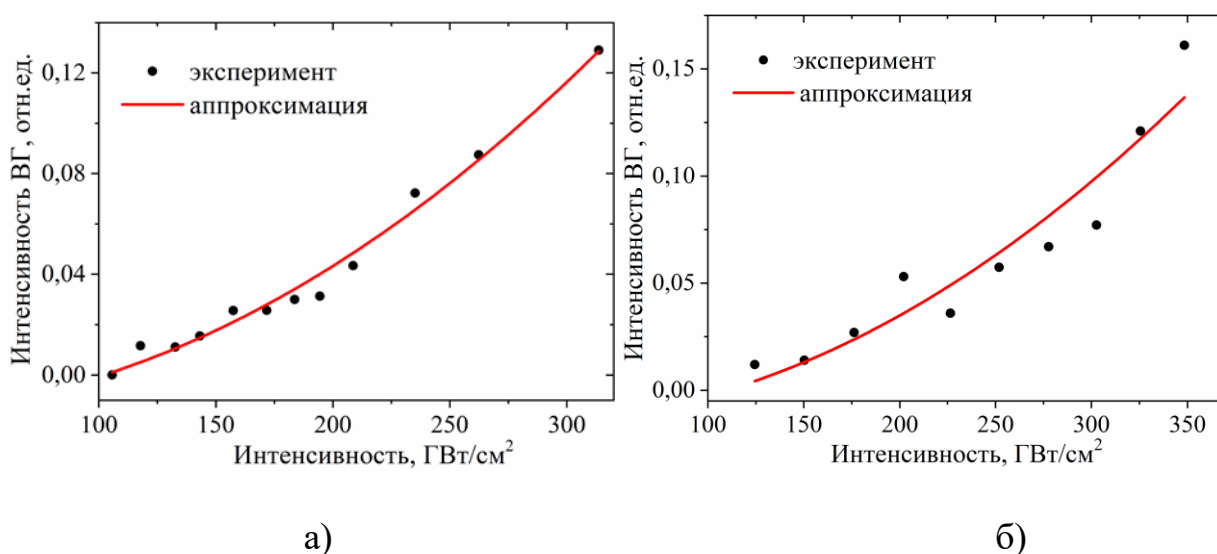


Рисунок 4.4 Зависимость интенсивности второй гармоники от интенсивности падающих лазерных импульсов в коллоидном растворе нанопластинок (а) CdSe/3CdS и CdSe/2CdS.

Измеренная зависимость обычно описывается квадратичным выражением (4.2). Однако генерация второй гармоники осуществлялась на длине волны 532 нм в области линейного поглощения нанопластинок CdSe/3CdS и CdSe/2CdS (рисунок 4.2а,б). Кроме того, распространение световой волны второй гармоники в коллоидном растворе нанопластинок может сопровождаться её тиндалевским рассеянием. Таким образом, полученные зависимости были аппроксимированы квадратичным выражением (4.3) с учетом линейного поглощения излучения α на длине волны излучения второй гармоники 532 нм и потерь b , не связанных с поглощением (рассеяние Тиндаля):

$$I(2\omega) = a * I^2(\omega) \exp(-\alpha l) - b, \quad (4.3)$$

где $a = \frac{2\omega^2 |\chi_{eff}^{(2)}|^2 l^2 \sin^2(\Delta kl)}{n_w^3 c^3 \epsilon_0 (\Delta kl)^2}$ [183] и $l = 0,1$ см – длина образца.

Как обсуждалось выше в разделе 4.1, эффективная генерация второй гармоники в среде происходит при выполнении условия фазового синхронизма. Нанопластинки селенида кадмия являются анизотропной средой, поэтому условие фазового синхронизма может реализовываться в них за счет двулучепреломления. Однако совпадение фазовых скоростей основной и второй гармоники в нанопластинках может достигаться только при определенной взаимной конфигурации оптической оси нанопластинок и направления падающего лазерного излучения. Таким образом, вторая гармоника генерируется эффективно только частью нанопластинок, ориентированных под определенным углом относительно падающего излучения ввиду их хаотичной ориентации в растворе.

4.3 Выводы к четвертой главе

1. Впервые исследована нелинейность второго порядка в коллоидном растворе нанопластинок на основе селенида кадмия. Выявлены особенности генерации второй гармоники в нанопластинках CdSe/2CdS и CdSe/3CdS.
2. Измеренная зависимость интенсивности излучения второй гармоники от интенсивности возбуждающих лазерных импульсов в нанопластинках CdSe/CdS была описана модифицированным квадратичным выражением с учетом линейного поглощения на длине волны генерации и потерь, не связанных с поглощением (рассеяние Тиндаля).
3. 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.

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 $n_2 \approx -5 \times 10^{-16}$ см²/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/см²) 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/см².
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.

Благодарности

В заключение хотел бы выразить искренние слова благодарности своему научному руководителю Бутову Олегу Владиславовичу за предоставленную возможность заниматься интересной темой исследования и всестороннюю поддержку во время выполнения работы. Хочу поблагодарить Смирнова Александра Михайловича за большую помощь на всем протяжении работы. Кроме того, хочу поблагодарить весь коллектив лаборатории 190 и 195 ИРЭ им В.А. Котельникова РАН за теплую и дружелюбную атмосферу.

Отдельные слова благодарности хотел бы адресовать своей семье: маме – Лактаевой Ольге Валерьевне за мудрость и моральную поддержку, жене – Лактаевой Надежде Евгеньевне за заботу и терпение, дочке – Лактаевой Лизочке за вдохновение и положительные эмоции.

СПИСОК 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. 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. – Т. 59, № 5. – С. 413-418.
7. 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.
8. Nawrot K. C., Zareba J. K., Toporkiewicz M., Chodaczek G., Wawrzynczyk D., Kulbacka J., Bazylińska U., Nyk M. Polymeric nanocarriers with luminescent colloidal nanoplatelets as hydrophilic and non-toxic two-photon bioimaging agents // *International Journal of Nanomedicine*. – 2021. – Т. 16. – С. 3649.

9. Kunneman L. T., Tessier M. D., Heuclin H., Dubertret B., Aulin Y. V., Grozema F. C., Schins J. M., Siebbeles L. D. Bimolecular Auger recombination of electron–hole pairs in two-dimensional CdSe and CdSe/CdZnS core/shell nanoplatelets // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2013. – T. 4, № 21. – C. 3574-3578.
10. 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. – T. 135, № 39. – C. 14476-14479.
11. Tessier M. D., Spinicelli P., Dupont D., Patriarche G., Ithurria S., Dubertret B. Efficient exciton concentrators built from colloidal core/crown CdSe/CdS semiconductor nanoplatelets // *Nano letters*. – 2014. – T. 14, № 1. – C. 207-213.
12. Ithurria S., Talapin D. V. Colloidal atomic layer deposition (c-ALD) using self-limiting reactions at nanocrystal surface coupled to phase transfer between polar and nonpolar media // *Journal of the American Chemical Society*. – 2012. – T. 134, № 45. – C. 18585-18590.
13. Mahler B., Nadal B., Bouet C., Patriarche G., Dubertret B. Core/shell colloidal semiconductor nanoplatelets // *Journal of the American Chemical Society*. – 2012. – T. 134, № 45. – C. 18591-18598.
14. Tessier M., Mahler B., Nadal B., Heuclin H., Pedetti S., Dubertret B. Spectroscopy of colloidal semiconductor core/shell nanoplatelets with high quantum yield // *Nano letters*. – 2013. – T. 13, № 7. – C. 3321-3328.
15. Yu J., Chen R. Optical properties and applications of two-dimensional CdSe nanoplatelets // *InfoMat*. – 2020. – T. 2, № 5. – C. 905-927.
16. Sharma M., Delikanli S., Demir H. V. Two-dimensional CdSe-based nanoplatelets: their heterostructures, doping, photophysical properties, and applications // *Proceedings of the IEEE*. – 2019. – T. 108, № 5. – C. 655-675.
17. Zhang J., Sun Y., Ye S., Song J., Qu J. Heterostructures in two-dimensional CdSe nanoplatelets: synthesis, optical properties, and applications // *Chemistry of Materials*. – 2020. – T. 32, № 22. – C. 9490-9507.

18. Смирнов А. М., Голинская А. Д., Жаркова Е., Козлова М. В., Саиджонов Б. М., Васильев Р. Б., Днепровский В. С. Насыщение поглощения экситонов в нанопластинках CdSe/CdS при их нестационарном возбуждении // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2019. – Т. 109, № 7. – С. 466-472.
19. Golinskaya A., Smirnov A., Zharkova E., Kozlova M., Saidzhonov B., Vasiliev R., Dneprovskii V. Impact of shell material on the nonlinear properties of colloidal CdSe nanoplatelets // Journal of Physics: Conference Series. – Т. 1482 –IOP Publishing, 2020. – С. 012028.
20. Smirnov A., Golinskaya A., Kozlova M., Przhiyalkovskii D., Saidjonov B., Vasiliev R., Dneprovskii V. Nonlinear effects in colloidal nanoplatelets with two-dimensional electronic structure // Nonlinear Optics and its Applications 2018. – Т. 10684 –SPIE, 2018. – С. 283-287.
21. 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. – Т. 52, № 14. – С. 1798-1800.
22. Smirnov A., Kozlova M., Zharkova E., Saidzhonov B., Vasiliev R., Dneprovskii V. Nonlinear optical response of the colloidal CdSe nanoplatelets under one-photon stationary excitation of excitons // NANOSTRUCTURES: PHYSICS AND TECHNOLOGY. – 2020. – С. 204.
23. Smirnov A., Mantsevich V., Smirnov D., Golinskaya A., Kozlova M., Saidzhonov B., Dneprovskii V., Vasiliev R. Heavy-hole and light-hole excitons in nonlinear absorption spectra of colloidal nanoplatelets // Solid State Communications. – 2019. – Т. 299. – С. 113651.
24. Smirnov A. M., Golinskaya A. D., Zharkova E., Kozlova M. V., Saidzhonov B. M., Vasil'ev R., Dneprovskii V. S. Saturation of exciton absorption in CdSe/CdS nanoplatelets under transient excitation conditions // JETP Letters. – 2019. – Т. 109, № 7. – С. 454-459.

25. Smirnov A., Golinskaya A., Kozlova M., Saidzhonov B., Vasiliev R., Mantsevich V., Dneprovskii V. Peculiarities of exciton interaction and relaxation in colloidal CdSe/CdS nanoplatelets // *Nonlinear Optics and Applications XII*. – Т. 11770 –SPIE, 2021. – С. 85-88.
26. Smirnov A. M., Golinskaya A. D., Saidzhonov B. M., Vasiliev R. B., Mantsevich V. N., Dneprovskii V. S. Exciton-exciton interaction and cascade relaxation of excitons in colloidal CdSe nanoplatelets // *Journal of Luminescence*. – 2021. – Т. 229. – С. 117682.
27. Смирнов А. М., Голинская А. Д., Саиджонов Б. М., Васильев Р. Б., Манцевич В. Н., Днепровский В. С. Экситонное поглощение с участием фононов в коллоидных нанопластинах CdSe/CdS // *Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики*. – 2019. – Т. 109, № 6. – С. 375-380.
28. 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. – Т. 109, № 6. – С. 372-376.
29. Lim S. J., McDougle D. R., Zahid M. U., Ma L., Das A., Smith A. M. Lipoprotein nanoplatelets: brightly fluorescent, zwitterionic probes with rapid cellular entry // *Journal of the American Chemical Society*. – 2016. – Т. 138, № 1. – С. 64-67.
30. Lim S. J., Smith A., Nie S. The more exotic shapes of semiconductor nanocrystals: emerging applications in bioimaging // *Current opinion in chemical engineering*. – 2014. – Т. 4. – С. 137-143.
31. Kechkeche D., Cao E., Grazon C., Caschera F., Noireaux V., Baron Niel M.-L., Dubertret B. Semiconductor nanoplatelets: a new class of ultrabright fluorescent probes for cytometric and imaging applications // *ACS applied materials & interfaces*. – 2018. – Т. 10, № 29. – С. 24739-24749.
32. Aktsipetrov O., Nikulin A. at semiconductor quantum dots // *JETP Lett.* – 1992. – Т. 55, № 8.

33. Shi J., Li Y., Kang M., He X., Halas N. J., Nordlander P., Zhang S., Xu H. Efficient second harmonic generation in a hybrid plasmonic waveguide by mode interactions // *Nano Letters*. – 2019. – T. 19, № 6. – C. 3838-3845.
34. Doughty B., Ma Y.-Z., Shaw R. W. Probing interfacial electronic states in CdSe quantum dots using second harmonic generation spectroscopy // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2015. – T. 119, № 5. – C. 2752-2760.
35. Aktsipetrov O., Elyutin P., Fedyanin A., Nikulin A., Rubtsov A. Second-harmonic generation in metal and semiconductor low-dimensional structures // *Surface science*. – 1995. – T. 325, № 3. – C. 343-355.
36. 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.
37. 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.
38. Shaviv E., Banin U. Synergistic effects on second harmonic generation of hybrid CdSe– Au nanoparticles // *ACS nano*. – 2010. – T. 4, № 3. – C. 1529-1538.
39. Quantum semiconductor structures: fundamentals and applications. / Weisbuch C., Vinter B.: Elsevier, 2014.
40. Luttinger J. M. Quantum theory of cyclotron resonance in semiconductors: General theory // *Physical review letters*. – 1956. – T. 102, № 4. – C. 1030.
41. Nedorezov S. Space quantization in semiconductor films // *Sov Phys Solid State*. – 1971. – T. 12, № 8. – C. 1814-1819.
42. Schmitt-Rink S., Chemla D., Miller D. A. Linear and nonlinear optical properties of semiconductor quantum wells // *Advances in Physics*. – 1989. – T. 38, № 2. – C. 89-188.
43. Dingle R., Wiegmann W., Henry C. H. Quantum states of confined carriers in very thin Al_xGa_{1-x}As-GaAs-Al_xGa_{1-x}As heterostructures // *Physical Review Letters*. – 1974. – T. 33, № 14. – C. 827.

44. Achtstein A. W., Schliwa A., Prudnikau A., Hardzei M., Artemyev M. V., Thomsen C., Woggon U. Electronic structure and exciton–phonon interaction in two-dimensional colloidal CdSe nanosheets // *Nano letters*. – 2012. – T. 12, № 6. – C. 3151-3157.
45. Tessier M. D., Javaux C., Maksimovic I., Loriette V., Dubertret B. Spectroscopy of single CdSe nanoplatelets // *ACS nano*. – 2012. – T. 6, № 8. – C. 6751-6758.
46. Grim J. Q., Christodoulou S., Di Stasio F., Krahne R., Cingolani R., Manna L., Moreels I. Continuous-wave biexciton lasing at room temperature using solution-processed quantum wells // *Nature nanotechnology*. – 2014. – T. 9, № 11. – C. 891-895.
47. Zelewski S. J., Nawrot K. C., Zak A., Gladysiewicz M., Nyk M., Kudrawiec R. Exciton binding energy of two-dimensional highly luminescent colloidal nanostructures determined from combined optical and photoacoustic spectroscopies // *The journal of physical chemistry letters*. – 2019. – T. 10, № 12. – C. 3459-3464.
48. Naeem A., Masia F., Christodoulou S., Moreels I., Borri P., Langbein W. Giant exciton oscillator strength and radiatively limited dephasing in two-dimensional platelets // *Physical Review B*. – 2015. – T. 91, № 12. – C. 121302.
49. Benchamekh R., Gippius N. A., Even J., Nestoklon M., Jancu J.-M., Ithurria S., Dubertret B., Efros A. L., Voisin P. Tight-binding calculations of image-charge effects in colloidal nanoscale platelets of CdSe // *Physical Review B*. – 2014. – T. 89, № 3. – C. 035307.
50. Scott R., Achtstein A. W., Prudnikau A. V., Antanovich A., Siebbeles L. D., Artemyev M., Woggon U. Time-resolved stark spectroscopy in CdSe nanoplatelets: exciton binding energy, polarizability, and field-dependent radiative rates // *Nano Letters*. – 2016. – T. 16, № 10. – C. 6576-6583.
51. Bastard G., Mendez E., Chang L., Esaki L. Exciton binding energy in quantum wells // *Physical Review B* –1982. – T. 26, № 4. – C. 1974.

52. Shinada M., Sugano S. Interband optical transitions in extremely anisotropic semiconductors. I. Bound and unbound exciton absorption // Journal of the Physical Society of Japan –1966. – Т. 21, № 10. – С. 1936-1946.
53. Miller D., Chemla D., Eilenberger D., Smith P., Gossard A., Tsang W. Large room-temperature optical nonlinearity in GaAs/Ga_{1-x}Al_xAs multiple quantum well structures // Applied Physics Letters. – 1982. – Т. 41, № 8. – С. 679-681.
54. Miller D., Chemla D., Smith P., Gossard A., Tsang W. Room-temperature saturation characteristics of GaAs-GaAlAs multiple quantum well structures and of bulk GaAs // APPLIED PHYSICS B-PHOTOPHYSICS AND LASER CHEMISTRY. – Т. 28 –SPRINGER VERLAG 175 FIFTH AVE, NEW YORK, NY 10010, 1982. – С. 96-97.
55. Белявский В. Экситоны в низкоразмерных системах // Соросовский образовательный журнал. – 1997. – Т. 5. – С. 93-99.
56. He X.-F. Excitons in anisotropic solids: The model of fractional-dimensional space // Physical Review B. – 1991. – Т. 43, № 3. – С. 2063.
57. Keldysh L. Coulomb interaction in thin semiconductor and semimetal films // Soviet Journal of Experimental Theoretical Physics Letters –1979. – Т. 29. – С. 658.
58. Kulik L., Kulakovskii V., Bayer M., Forchel A., Gippius N., Tikhodeev S. Dielectric enhancement of excitons in near-surface quantum wells // Physical Review B. – 1996. – Т. 54, № 4. – С. R2335.
59. Rodina A., Efros A. L. Effect of dielectric confinement on optical properties of colloidal nanostructures // Journal of Experimental Theoretical Physics –2016. – Т. 122, № 3. – С. 554-566.
60. Tikhodeev S., Gippius N., Yablonskii A., Dzyubenko A., Kulik L., Kulakovskii V., Forchel A. Excitons in near surface quantum wells: Local probe of semiconductor/vacuum surface // physica status solidi –1997. – Т. 164, № 1. – С. 179-182.

61. Gippius N., Yablonskii A., Dzyubenko A., Tikhodeev S., Kulik L., Kulakovskii V., Forchel A. Excitons in near-surface quantum wells in magnetic fields: Experiment and theory // *Journal of applied physics*. – 1998. – T. 83, № 10. – C. 5410-5417.
62. Cho W., Kim S., Coropceanu I., Srivastava V., Diroll B. T., Hazarika A., Fedin I., Galli G., Schaller R. D., Talapin D. V. Direct synthesis of six-monolayer (1.9 nm) thick zinc-blende CdSe nanoplatelets emitting at 585 nm // *Chemistry of Materials*. – 2018. – T. 30, № 20. – C. 6957-6960.
63. Yeltik A., Delikanli S., Olutas M., Kelestemur Y., Guzelurk B., Demir H. V. Experimental determination of the absorption cross-section and molar extinction coefficient of colloidal CdSe nanoplatelets // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2015. – T. 119, № 47. – C. 26768-26775.
64. Achtstein A. W., Antanovich A., Prudnikau A., Scott R., Woggon U., Artemyev M. Linear absorption in CdSe nanoplates: Thickness and lateral size dependency of the intrinsic absorption // *The Journal of Physical Chemistry C* –2015. – T. 119, № 34. – C. 20156-20161.
65. She C., Fedin I., Dolzhenkov D. S., Demortière A., Schaller R. D., Pelton M., Talapin D. V. Low-threshold stimulated emission using colloidal quantum wells // *Nano letters*. – 2014. – T. 14, № 5. – C. 2772-2777.
66. Leatherdale C. A., Woo W.-K., Mikulec F. V., Bawendi M. G. On the absorption cross section of CdSe nanocrystal quantum dots // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2002. – T. 106, № 31. – C. 7619-7622.
67. Delikanli S., Yu G., Yeltik A., Bose S., Erdem T., Yu J., Erdem O., Sharma M., Sharma V. K., Quliyeva U. Ultrathin highly luminescent two-monolayer colloidal CdSe nanoplatelets // *Advanced Functional Materials*. – 2019. – T. 29, № 35. – C. 1901028.
68. Shornikova E. V., Biadala L., Yakovlev D. R., Sapega V. F., Kusrayev Y. G., Mitioglu A. A., Ballottin M. V., Christianen P. C., Belykh V. V., Kochiev M. V.

Addressing the exciton fine structure in colloidal nanocrystals: the case of CdSe nanoplatelets // *Nanoscale*. – 2018. – Т. 10, № 2. – С. 646-656.

69. Ithurria S., Bousquet G., Dubertret B. Continuous transition from 3D to 1D confinement observed during the formation of CdSe nanoplatelets // *Journal of the American Chemical Society*. – 2011. – Т. 133, № 9. – С. 3070-3077.

70. Biadala L., Liu F., Tessier M. D., Yakovlev D. R., Dubertret B., Bayer M. Recombination dynamics of band edge excitons in quasi-two-dimensional CdSe nanoplatelets // *Nano letters*. – 2014. – Т. 14, № 3. – С. 1134-1139.

71. Sharma M., Gungor K., Yeltik A., Olutas M., Guzelturk B., Kelestemur Y., Erdem T., Delikanli S., McBride J. R., Demir H. V. Near-unity emitting copper-doped colloidal semiconductor quantum wells for luminescent solar concentrators // *Advanced Materials*. – 2017. – Т. 29, № 30. – С. 1700821.

72. She C., Fedin I., Dolzhenkov D. S., Dahlberg P. D., Engel G. S., Schaller R. D., Talapin D. V. Red, yellow, green, and blue amplified spontaneous emission and lasing using colloidal CdSe nanoplatelets // *ACS Nano*. – 2015. – Т. 9, № 10. – С. 9475-9485.

73. Hinterding S. O., Salzmann B. B., Vonk S. J., Vanmaekelbergh D., Weckhuysen B. M., Hutter E. M., Rabouw F. T. Single trap states in single CdSe nanoplatelets // *ACS nano*. – 2021. – Т. 15, № 4. – С. 7216-7225.

74. Ващенко А. А., Витухновский А. Г., Лебедев В. С., Селюков А. С., Васильев Р. Б., Соколикова М. С. Органический светоизлучающий диод на основе плоского слоя полупроводниковых нанопластинок CdSe в качестве эмиттера // *Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики*. – 2014. – Т. 100, № 2. – С. 94-98.

75. Кацаба А., Федянин В., Амброзевич С., Витухновский А., Соколикова М., Васильев Р. Плотность поверхностных состояний в коллоидных нанопластинах CdSe // *Физика и техника полупроводников*. – 2015. – Т. 49, № 10. – С. 1367.

76. Tessier M. D., Biadala L., Bouet C., Ithurria S., Abecassis B., Dubertret B. Phonon line emission revealed by self-assembly of colloidal nanoplatelets // *ACS nano*. – 2013. – T. 7, № 4. – C. 3332-3340.
77. Achtstein A. W., Scott R., Kickhöfel S., Jagsch S. T., Christodoulou S., Bertrand G. H., Prudnikau A. V., Antanovich A., Artemyev M., Moreels I. p-state luminescence in CdSe nanoplatelets: Role of lateral confinement and a longitudinal optical phonon bottleneck // *Physical review letters*. – 2016. – T. 116, № 11. – C. 116802.
78. Diroll B. T., Cho W., Coropceanu I., Harvey S. M., Brumberg A., Holtgrewe N., Crooker S. A., Wasielewski M. R., Prakapenka V. B., Talapin D. V. Semiconductor nanoplatelet excimers // *Nano letters*. – 2018. – T. 18, № 11. – C. 6948-6953.
79. Yu J., Zhang C., Pang G., Sun X. W., Chen R. Effect of lateral size and surface passivation on the near-band-edge excitonic emission from quasi-two-dimensional CdSe nanoplatelets // *ACS applied materials interfaces* –2019. – T. 11, № 44. – C. 41821-41827.
80. Peng L., Otten M., Hazarika A., Coropceanu I., Cygorek M., Wiederrecht G. P., Hawrylak P., Talapin D. V., Ma X. Bright trion emission from semiconductor nanoplatelets // *Physical Review Materials*. – 2020. – T. 4, № 5. – C. 056006.
81. Shornikova E. V., Yakovlev D. R., Biadala L., Crooker S. A., Belykh V. V., Kochiev M. V., Kuntzmann A., Nasilowski M., Dubertret B., Bayer M. Negatively charged excitons in CdSe nanoplatelets // *Nano letters*. – 2020. – T. 20, № 2. – C. 1370-1377.
82. Antolinez F. V., Rabouw F. T., Rossinelli A. A., Keitel R. C., Cocina A., Becker M. A., Norris D. J. Trion emission dominates the low-temperature photoluminescence of CdSe nanoplatelets // *Nano Letters*. – 2020. – T. 20, № 8. – C. 5814-5820.
83. Ayari S., Quick M. T., Owschimikow N., Christodoulou S., Bertrand G. H., Artemyev M., Moreels I., Woggon U., Jaziri S., Achtstein A. W. Tuning trion binding energy and oscillator strength in a laterally finite 2D system: CdSe

nanoplatelets as a model system for trion properties // *Nanoscale*. – 2020. – T. 12, № 27. – C. 14448-14458.

84. Kuno M., Fromm D. P., Hamann H. F., Gallagher A., Nesbitt D. J. Nonexponential “blinking” kinetics of single CdSe quantum dots: A universal power law behavior // *The journal of chemical physics*. – 2000. – T. 112, № 7. – C. 3117-3120.

85. Rabouw F. T., van der Bok J. C., Spinicelli P., Mahler B., Nasilowski M., Pedetti S., Dubertret B., Vanmaekelbergh D. Temporary charge carrier separation dominates the photoluminescence decay dynamics of colloidal CdSe nanoplatelets // *Nano letters*. – 2016. – T. 16, № 3. – C. 2047-2053.

86. Pelton M., Ithurria S., Schaller R. D., Dolzhenkov D. S., Talapin D. V. Carrier cooling in colloidal quantum wells // *Nano letters*. – 2012. – T. 12, № 12. – C. 6158-6163.

87. Sippel P., Albrecht W., van der Bok J. C., Van Dijk-Moes R. J., Hannappel T., Eichberger R., Vanmaekelbergh D. Femtosecond cooling of hot electrons in CdSe quantum-well platelets // *Nano Letters*. – 2015. – T. 15, № 4. – C. 2409-2416.

88. Baghani E., O’Leary S. K., Fedin I., Talapin D. V., Pelton M. Auger-limited carrier recombination and relaxation in CdSe colloidal quantum wells // *The journal of physical chemistry letters*. – 2015. – T. 6, № 6. – C. 1032-1036.

89. Nozik A. J. Spectroscopy and hot electron relaxation dynamics in semiconductor quantum wells and quantum dots // *Annual review of physical chemistry*. – 2001. – T. 52, № 1. – C. 193-231.

90. Olutas M., Guzelturk B., Kelestemur Y., Yeltik A., Delikanli S., Demir H. V. Lateral size-dependent spontaneous and stimulated emission properties in colloidal CdSe nanoplatelets // *ACS Nano*. – 2015. – T. 9, № 5. – C. 5041-5050.

91. Kunneman L. T., Schins J. M., Pedetti S., Heuclin H., Grozema F. C., Houtepen A. J., Dubertret B., Siebbeles L. D. Nature and decay pathways of photoexcited states in CdSe and CdSe/CdS nanoplatelets // *Nano letters*. – 2014. – T. 14, № 12. – C. 7039-7045.

92. Guzelturk B., Erdem O., Olutas M., Kelestemur Y., Demir H. V. Stacking in colloidal nanoplatelets: tuning excitonic properties // ACS nano. – 2014. – T. 8, № 12. – C. 12524-12533.
93. Nirmal M., Murray C., Bawendi M. Fluorescence-line narrowing in CdSe quantum dots: Surface localization of the photogenerated exciton // Physical Review B. – 1994. – T. 50, № 4. – C. 2293.
94. de Mello Donegá C., Bode M., Meijerink A. Size-and temperature-dependence of exciton lifetimes in CdSe quantum dots // Physical Review B. – 2006. – T. 74, № 8. – C. 085320.
95. Chu A., Livache C., Ithurria S., Lhuillier E. Electronic structure robustness and design rules for 2D colloidal heterostructures // Journal of Applied Physics. – 2018. – T. 123, № 3. – C. 035701.
96. Van Embden J., Jasieniak J., Mulvaney P. Mapping the optical properties of CdSe/CdS heterostructure nanocrystals: the effects of core size and shell thickness // Journal of the American Chemical Society. – 2009. – T. 131, № 40. – C. 14299-14309.
97. Labeau O., Tamarat P., Lounis B. Temperature dependence of the luminescence lifetime of single CdS/ZnS quantum dots // Physical Review Letters. – 2003. – T. 90, № 25. – C. 257404.
98. Guzelturk B., Kelestemur Y., Olutas M., Delikanli S., Demir H. V. Amplified spontaneous emission and lasing in colloidal nanoplatelets // ACS Nano. – 2014. – T. 8, № 7. – C. 6599-6605.
99. Biadala L., Louyer Y., Tamarat P., Lounis B. Direct observation of the two lowest exciton zero-phonon lines in single CdSe/ZnS nanocrystals // Physical review letters. – 2009. – T. 103, № 3. – C. 037404.
100. Nirmal M., Norris D. J., Kuno M., Bawendi M. G., Efros A. L., Rosen M. Observation of the "dark exciton" in CdSe quantum dots // Physical review letters. – 1995. – T. 75, № 20. – C. 3728.

101. Hu Z., Singh A., Goupalov S. V., Hollingsworth J. A., Htoon H. Influence of morphology on the blinking mechanisms and the excitonic fine structure of single colloidal nanoplatelets // *Nanoscale*. – 2018. – T. 10, № 48. – C. 22861-22870.
102. Ma X., Diroll B. T., Cho W., Fedin I., Schaller R. D., Talapin D. V., Gray S. K., Wiederrecht G. P., Gosztola D. J. Size-dependent biexciton quantum yields and carrier dynamics of quasi-two-dimensional core/shell nanoplatelets // *ACS nano*. – 2017. – T. 11, № 9. – C. 9119-9127.
103. Altintas Y., Quliyeva U., Gungor K., Erdem O., Kelestemur Y., Mutlugun E., Kovalenko M. V., Demir H. V. Highly Stable, Near-Unity Efficiency Atomically Flat Semiconductor Nanocrystals of CdSe/ZnS Hetero-Nanoplatelets Enabled by ZnS-Shell Hot-Injection Growth // *Small*. – 2019. – T. 15, № 8. – C. 1804854.
104. Polovitsyn A., Dang Z., Movilla J. L., Martín-García B., Khan A. H., Bertrand G. H., Brescia R., Moreels I. Synthesis of air-stable CdSe/ZnS core-shell nanoplatelets with tunable emission wavelength // *Chemistry of Materials*. – 2017. – T. 29, № 13. – C. 5671-5680.
105. Rossinelli A. A., Rojo H., Mule A. S., Aellen M., Cocina A., De Leo E., Schäublin R., Norris D. J. Compositional grading for efficient and narrowband emission in cdse-based core/shell nanoplatelets // *Chemistry of Materials*. – 2019. – T. 31, № 22. – C. 9567-9578.
106. Altintas Y., Gungor K., Gao Y., Sak M., Quliyeva U., Bappi G., Mutlugun E., Sargent E. H., Demir H. V. Giant alloyed hot injection shells enable ultralow optical gain threshold in colloidal quantum wells // *ACS Nano*. – 2019. – T. 13, № 9. – C. 10662-10670.
107. Kelestemur Y., Guzelturk B., Erdem O., Olutas M., Erdem T., Usanmaz C. F., Gungor K., Demir H. V. CdSe/CdSe_{1-x}Te_x Core/Crown Heteronoplatelets: Tuning the Excitonic Properties without Changing the Thickness // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2017. – T. 121, № 8. – C. 4650-4658.
108. Antanovich A., Prudnikau A., Melnikau D., Rakovich Y. P., Chuvilin A., Woggon U., Achtstein A. W., Artemyev M. Colloidal synthesis and optical

properties of type-II CdSe–CdTe and inverted CdTe–CdSe core–wing heteronanoplatelets // *Nanoscale*. – 2015. – Т. 7, № 17. – С. 8084-8092.

109. Dufour M., Steinmetz V., Izquierdo E., Pons T., Lequeux N., Lhuillier E., Legrand L., Chamarro M., Barisien T., Ithurria S. Engineering bicolor emission in 2d core/crown cdse/cdse $_{1-x}$ te $_x$ nanoplatelet heterostructures using band-offset tuning // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2017. – Т. 121, № 44. – С. 24816-24823.

110. Liu B., Delikanli S., Gao Y., Dede D., Gungor K., Demir H. V. Nanocrystal light-emitting diodes based on type II nanoplatelets // *Nano Energy*. – 2018. – Т. 47. – С. 115-122.

111. Pedetti S., Ithurria S., Heuclin H., Patriarche G., Dubertret B. Type-II CdSe/CdTe core/crown semiconductor nanoplatelets // *Journal of the American Chemical Society*. – 2014. – Т. 136, № 46. – С. 16430-16438.

112. Kelestemur Y., Olutas M., Delikanli S., Guzelturk B., Akgul M. Z., Demir H. V. Type-II colloidal quantum wells: CdSe/CdTe core/crown heteronanoplatelets // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2015. – Т. 119, № 4. – С. 2177-2185.

113. Delikanli S., Guzelturk B., Hernández-Martínez P. L., Erdem T., Kelestemur Y., Olutas M., Akgul M. Z., Demir H. V. Continuously tunable emission in inverted type-I CdS/CdSe core/crown semiconductor nanoplatelets // *Advanced Functional Materials*. – 2015. – Т. 25, № 27. – С. 4282-4289.

114. Fang L.-B., Pan W., Zhong S.-H., Shen W.-Z. Nonresonant and Resonant Nonlinear Absorption of CdSe-Based Nanoplatelets // *Chinese Physics Letters*. – 2017. – Т. 34, № 9. – С. 098101.

115. Аскаръян Г. А. Эффект самофокусировки // *Успехи физических наук*. – 1973. – Т. 111, № 10. – С. 249-260.

116. Talanov V. I. Self Focusing of Wave Beams in Nonlinear Media // *JETP Letters*. – 1965. – Т. 2, № 5. – С. 138-141.

117. Chiao R. Y., Garmire E., Townes C. H. Self-trapping of optical beams // *Physical review letters*. – 1964. – Т. 13, № 15. – С. 479.

118. Cao Y., Wang C., Zhu B., Gu Y. A facile method to synthesis high-quality CdSe quantum dots for large and tunable nonlinear absorption // *Optical Materials*. – 2017. – T. 66. – C. 59-64.
119. Tomita Y., Liu X., Adachi Y. Gaussian beam Z-scan analysis for nonlinear optical materials possessing simultaneous third-and fifth-order nonlinear refraction with saturable absorption: an application to semiconductor CdSe quantum dot-polymer nanocomposites // *Optical Systems Design 2012*. – T. 8550 –SPIE, 2012. – C. 921-931.
120. Wang X., Du Y., Ding S., Wang Q., Xiong G., Xie M., Shen X., Pang D. Preparation and third-order optical nonlinearity of self-assembled chitosan/CdSe–ZnS Core–shell quantum dots multilayer films // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2006. – T. 110, № 4. – C. 1566-1570.
121. Krivenkov V., Samokhvalov P., Dyagileva D., Nabiev I. Absolute two-photon absorption cross-sections of single-exciton states in semiconductor nanocrystals // *Nanophotonics VIII*. – T. 11345 –SPIE, 2020. – C. 141-147.
122. Krivenkov V., Samokhvalov P., Dyagileva D., Karaulov A., Nabiev I. Determination of the single-exciton two-photon absorption cross sections of semiconductor nanocrystals through the measurement of saturation of their two-photon-excited photoluminescence // *ACS Photonics*. – 2020. – T. 7, № 3. – C. 831-836.
123. Scott R., Achtstein A. W., Prudnikau A., Antanovich A., Christodoulou S., Moreels I., Artemyev M., Woggon U. Two photon absorption in II–VI semiconductors: The influence of dimensionality and size // *Nano letters*. – 2015. – T. 15, № 8. – C. 4985-4992.
124. Scott R., Climente J., Heckmann J., Prudnikau A., Antanovich A., Owschimikow N., Artemyev M., Woggon U., Grosse N., Planelles J. Directed Two Photon Absorption and Quadratic Volume Scaling in Semiconductor Nanoplatelets // *Nonlinear Optics* –Optical Society of America, 2019. – C. NTu3A. 4.
125. Heckmann J., Scott R., Prudnikau A. V., Antanovich A., Owschimikow N., Artemyev M., Climente J. I., Woggon U., Grosse N. B., Achtstein A. W. Directed

- two-photon absorption in CdSe nanoplatelets revealed by k-space spectroscopy // Nano Letters. – 2017. – T. 17, № 10. – C. 6321-6329.
126. Dede D., Taghipour N., Quliyeva U., Sak M., Kelestemur Y., Gungor K., Demir H. V. Highly stable multicrown heterostructures of type-II nanoplatelets for ultralow threshold optical gain // Chemistry of Materials. – 2019. – T. 31, № 5. – C. 1818-1826.
127. Li M., Zhi M., Zhu H., Wu W.-Y., Xu Q.-H., Jhon M. H., Chan Y. Ultralow-threshold multiphoton-pumped lasing from colloidal nanoplatelets in solution // Nature communications. – 2015. – T. 6, № 1. – C. 1-8.
128. Friedrich D., Sippel P., Supplie O., Hannappel T., Eichberger R. Two-Photon Photoemission Spectroscopy for Studying Energetics and Electron Dynamics at Semiconductor Interfaces // physica status solidi (a). – 2019. – T. 216, № 8. – C. 1800738.
129. Franken P., Hill A. E., Peters C. e., Weinreich G. Generation of optical harmonics // Physical Review Letters. – 1961. – T. 7, № 4. – C. 118.
130. Chen Z., Nadal B., Mahler B., Aubin H., Dubertret B. Quasi-2D colloidal semiconductor nanoplatelets for narrow electroluminescence // Advanced Functional Materials. – 2014. – T. 24, № 3. – C. 295-302.
131. Liu B., Altintas Y., Wang L., Shendre S., Sharma M., Sun H., Mutlugun E., Demir H. V. Record High External Quantum Efficiency of 19.2% Achieved in Light-Emitting Diodes of Colloidal Quantum Wells Enabled by Hot-Injection Shell Growth // Advanced Materials. – 2020. – T. 32, № 8. – C. 1905824.
132. Kelestemur Y., Shynkarenko Y., Anni M., Yakunin S., De Giorgi M. L., Kovalenko M. V. Colloidal CdSe quantum wells with graded shell composition for low-threshold amplified spontaneous emission and highly efficient electroluminescence // ACS nano. – 2019. – T. 13, № 12. – C. 13899-13909.
133. Shendre S., Delikanli S., Li M., Dede D., Pan Z., Ha S. T., Fu Y. H., Hernández-Martínez P. L., Yu J., Erdem O. Ultrahigh-efficiency aqueous flat nanocrystals of CdSe/CdS@ Cd_{1-x}Zn_xS colloidal core/crown@ alloyed-shell quantum wells // Nanoscale. – 2019. – T. 11, № 1. – C. 301-310.

134. Fan F., Kanjanaboos P., Saravanapavanantham M., Beauregard E., Ingram G., Yassitepe E., Adachi M. M., Voznyy O., Johnston A. K., Walters G. Colloidal CdSe_{1-x}S_x Nanoplatelets with Narrow and Continuously-Tunable Electroluminescence // *Nano letters*. – 2015. – T. 15, № 7. – C. 4611-4615.
135. Giovanella U., Pasini M., Lorenzon M., Galeotti F., Lucchi C., Meinardi F., Luzzati S., Dubertret B., Brovelli S. Efficient solution-processed nanoplatelet-based light-emitting diodes with high operational stability in air // *Nano letters*. – 2018. – T. 18, № 6. – C. 3441-3448.
136. Vitukhnovsky A., Lebedev V., Selyukov A., Vashchenko A., Vasiliev R., Sokolikova M. Electroluminescence from colloidal semiconductor CdSe nanoplatelets in hybrid organic–inorganic light emitting diode // *Chemical Physics Letters*. – 2015. – T. 619. – C. 185-188.
137. Wen Z., Zhang C., Zhou Z., Xu B., Wang K., Teo K. L., Sun X. W. Ultrapure green light-emitting diodes based on CdSe/CdS core/crown nanoplatelets // *IEEE Journal of Quantum Electronics*. – 2019. – T. 56, № 1. – C. 1-6.
138. Liu B., Sharma M., Yu J., Shendre S., Hettiarachchi C., Sharma A., Yeltik A., Wang L., Sun H., Dang C. Light-emitting diodes with cu-doped colloidal quantum wells: from ultrapure green, tunable dual-emission to white light // *Small*. – 2019. – T. 15, № 38. – C. 1901983.
139. Castelli A., Dhanabalan B., Polovitsyn A., Caligiuri V., Di Stasio F., Scarpellini A., Brescia R., Palei M., Martín-García B., Prato M. Core/Shell CdSe/CdS Bone-Shaped Nanocrystals with a Thick and Anisotropic Shell as Optical Emitters // *Advanced Optical Materials*. – 2020. – T. 8, № 1. – C. 1901463.
140. Gao Y., Li M., Delikanli S., Zheng H., Liu B., Dang C., Sum T. C., Demir H. V. Low-threshold lasing from colloidal CdSe/CdSeTe core/alloyed-crown type-II heteronoplatelets // *Nanoscale*. – 2018. – T. 10, № 20. – C. 9466-9475.
141. Yang Z., Pelton M., Fedin I., Talapin D. V., Waks E. A room temperature continuous-wave nanolaser using colloidal quantum wells // *Nature communications*. – 2017. – T. 8, № 1. – C. 1-8.

142. Yu J., Sharma M., Li M., Delikanli S., Sharma A., Taimoor M., Altintas Y., McBride J. R., Kusserow T., Sum T. C. Low-threshold lasing from copper-doped CdSe colloidal quantum wells // *Laser & Photonics Reviews*. – 2021. – T. 15, № 6. – C. 2100034.
143. Wu M., Ha S. T., Shendre S., Durmusoglu E. G., Koh W.-K., Abujetas D. R., Sánchez-Gil J. A., Paniagua-Domínguez R., Demir H. V., Kuznetsov A. I. Room-temperature lasing in colloidal nanoplatelets via Mie-resonant bound states in the continuum // *Nano Letters*. – 2020. – T. 20, № 8. – C. 6005-6011.
144. Taghipour N., Delikanli S., Shendre S., Sak M., Li M., Isik F., Tanriover I., Guzelturk B., Sum T. C., Demir H. V. Sub-single exciton optical gain threshold in colloidal semiconductor quantum wells with gradient alloy shelling // *Nature communications*. – 2020. – T. 11, № 1. – C. 1-8.
145. Watkins N. E., Guan J., Diroll B. T., Williams K. R., Schaller R. D., Odom T. W. Surface Normal Lasing from CdSe Nanoplatelets Coupled to Aluminum Plasmonic Nanoparticle Lattices // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2021. – T. 125, № 36. – C. 19874-19879.
146. Bradshaw L. R., Knowles K. E., McDowall S., Gamelin D. R. Nanocrystals for luminescent solar concentrators // *Nano letters*. – 2015. – T. 15, № 2. – C. 1315-1323.
147. Mazzaro R., Vomiero A. The renaissance of luminescent solar concentrators: The role of inorganic nanomaterials // *Advanced Energy Materials*. – 2018. – T. 8, № 33. – C. 1801903.
148. Li Q., Lian T. Exciton dissociation dynamics and light-driven H₂ generation in colloidal 2D cadmium chalcogenide nanoplatelet heterostructures // *Nano Research*. – 2018. – T. 11, № 6. – C. 3031-3049.
149. Chauhan H., Kumar Y., Dana J., Satpati B., Ghosh H. N., Deka S. Photoinduced ultrafast charge separation in colloidal 2-dimensional CdSe/CdS-Au hybrid nanoplatelets and corresponding application in photocatalysis // *Nanoscale*. – 2016. – T. 8, № 34. – C. 15802-15812.

150. Naskar S., Schlosser A., Miethé J. F., Steinbach F., Feldhoff A., Bigall N. C. Site-selective noble metal growth on CdSe nanoplatelets // *Chemistry of Materials*. – 2015. – T. 27, № 8. – C. 3159-3166.
151. Naskar S., Lübke mann F., Hamid S., Freytag A., Wolf A., Koch J., Ivanova I., Pfnür H., Dorfs D., Bahnemann D. W. Synthesis of ternary and quaternary Au and Pt decorated CdSe/CdS heteronanoplatelets with controllable morphology // *Advanced Functional Materials*. – 2017. – T. 27, № 8. – C. 1604685.
152. Li Q., Zhao F., Qu C., Shang Q., Xu Z., Yu L., McBride J. R., Lian T. Two-dimensional morphology enhances light-driven H₂ generation efficiency in CdS nanoplatelet-Pt heterostructures // *Journal of the American Chemical Society*. – 2018. – T. 140, № 37. – C. 11726-11734.
153. Sigle D. O., Zhang L., Ithurria S., Dubertret B., Baumberg J. J. Ultrathin CdSe in plasmonic nanogaps for enhanced photocatalytic water splitting // *The journal of physical chemistry letters*. – 2015. – T. 6, № 7. – C. 1099-1103.
154. Gao F., Yang L., Tang J., Du Z., Wang Y., Hu Z., Han D., Huang L., Belfiore L. A. Fin-like CdSeS nanoplatelets for pesticide sensing // *ACS Applied Nano Materials*. – 2019. – T. 2, № 6. – C. 3459-3466.
155. Lorenzon M., Christodoulou S., Vaccaro G., Pedrini J., Meinardi F., Moreels I., Brovelli S. Reversed oxygen sensing using colloidal quantum wells towards highly emissive photoresponsive varnishes // *Nature communications*. – 2015. – T. 6, № 1. – C. 1-9.
156. Quick M. T., Owschimikow N., Khan A. H., Polovitsyn A., Moreels I., Woggon U., Achtstein A. W. Two-photon based pulse autocorrelation with CdSe nanoplatelets // *Nanoscale*. – 2019. – T. 11, № 37. – C. 17293-17300.
157. Medda A., Dutta A., Bain D., Mohanta M. K., De Sarkar A., Patra A. Electronic Structure Modulation of 2D Colloidal CdSe Nanoplatelets by Au₂₅ Clusters for High-Performance Photodetectors // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2020. – T. 124, № 36. – C. 19793-19801.
158. Dutta A., Medda A., Bera R., Sarkar K., Sain S., Kumar P., Patra A. Hybrid nanostructures of 2D CdSe nanoplatelets for high-performance photodetector using

charge transfer process // ACS Applied Nano Materials. – 2020. – Т. 3, № 5. – С. 4717-4727.

159. Lhuillier E., Robin A., Ithurria S., Aubin H., Dubertret B. Electrolyte-gated colloidal nanoplatelets-based phototransistor and its use for bicolor detection // Nano letters. – 2014. – Т. 14, № 5. – С. 2715-2719.

160. Saidzhonov B. M., Zaytsev V. B., Berekchiian M. V., Vasiliev R. B. Highly luminescent copper-doped ultrathin CdSe nanoplatelets for white-light generation // Journal of Luminescence. – 2020. – Т. 222. – С. 117134.

161. Saidzhonov B., Kozlovsky V., Zaytsev V., Vasiliev R. Ultrathin CdSe/CdS and CdSe/ZnS core-shell nanoplatelets: The impact of the shell material on the structure and optical properties // Journal of Luminescence. – 2019. – Т. 209. – С. 170-178.

162. Geiregat P., Rodá C., Tanghe I., Singh S., Di Giacomo A., Lebrun D., Grimaldi G., Maes J., Van Thourhout D., Moreels I. Localization-limited exciton oscillator strength in colloidal CdSe nanoplatelets revealed by the optically induced stark effect // Light: Science & Applications. – 2021. – Т. 10, № 1. – С. 112.

163. Нелинейная оптика: Пер. с англ. / Бломберген Н.: Мир, 1966.

164. Бонч-Бруевич А. М., Ходовой В. Многофотонные процессы // Успехи физических наук. – 1965. – Т. 85, № 1. – С. 5-64.

165. Квантовая теория излучения. / Гайтлер В.: Рипол Классик, 2013.

166. Pattanaik H. S., Reichert M., Khurgin J. B., Hagan D. J., Van Stryland E. W. Enhancement of two-photon absorption in quantum wells for extremely nondegenerate photon pairs // IEEE Journal of Quantum Electronics. – 2016. – Т. 52, № 3. – С. 1-14.

167. Arsen'ev V., Dneprovskii V., Klyshko D., Penin A. Nonlinear absorption and limitation of light intensity in semiconductors // Sov. Phys. JETP. – 1969. – Т. 29, № 3. – С. 413.

168. Banyai L., Lindberg M., Koch S. W. Two-photon absorption and third-order nonlinearities in GaAs quantum dots // Optics letters. – 1988. – Т. 13, № 3. – С. 212-214.

169. Физическая оптика. Учебник. / Ахманов С. А., Никитин С. Ю., 2004.

170. Sreenath M., Mathew S., Joe I. H., Rastogi V. Z-scan measurements of the third-order optical nonlinearities and vibrational spectral studies by DFT computations on azo dye 1-(2-Methylphenylazo)-2-naphthol // *Optics & Laser Technology*. – 2017. – T. 97. – C. 390-399.
171. Powers P. E. *Field guide to nonlinear optics* –Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers (SPIE), 2013.
172. Corporation N. *Gaussian Beam Optics*. – 01.09.2022. – URL: <https://www.newport.com/n/gaussian-beam-optics>.
173. Sheik-Bahae M., Said A. A., Wei T.-H., Hagan D. J., Van Stryland E. W. Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam // *IEEE journal of quantum electronics*. – 1990. – T. 26, № 4. – C. 760-769.
174. Burkins P., Kuis R., Basaldua I., Johnson A. M., Swaminathan S. R., Zhang D., Trivedi S. Thermally managed Z-scan methods investigation of the size-dependent nonlinearity of graphene oxide in various solvents // *JOSA B*. – 2016. – T. 33, № 11. – C. 2395-2401.
175. Gnoli A., Razzari L., Righini M. Z-scan measurements using high repetition rate lasers: how to manage thermal effects // *Optics express*. – 2005. – T. 13, № 20. – C. 7976-7981.
176. Rumi M., Perry J. W. Two-photon absorption: an overview of measurements and principles // *Advances in Optics and Photonics*. – 2010. – T. 2, № 4. – C. 451-518.
177. Peng L., Cho W., Zhang X., Talapin D., Ma X. Observation of biexciton emission from single semiconductor nanoplatelets // *Physical Review Materials*. – 2021. – T. 5, № 5. – C. L051601.
178. Smirnov A., Kozlova M., Dneprovskii V. Two-photon excited diffraction grating: self-diffraction and nonlinear optical properties of colloidal CdSe/ZnS QDs // *Optics and Spectroscopy*. – 2016. – T. 120, № 3. – C. 472-476.
179. Walter B. Die Aenderungen des Fluoreszenzvermögens mit der Concentration // *Annalen der Physik*. – 1889. – T. 272, № 2. – C. 502-518.

180. Wawilow S. Die Auslöschung der Fluoreszenz von Farbstofflösungen bei großen Konzentrationen // Zeitschrift für Physik. – 1925. – Т. 31, № 1. – С. 750-764.
181. Lunz M., Bradley A. L., Chen W.-Y., Gerard V. A., Byrne S. J., Gun'ko Y. K., Lesnyak V., Gaponik N. Influence of quantum dot concentration on Förster resonant energy transfer in monodispersed nanocrystal quantum dot monolayers // Physical Review B. – 2010. – Т. 81, № 20. – С. 205316.
182. Физические основы квантовой электроники и оптоэлектроники: Учебное пособие. / Пихтин А. Н.: Высшая школа, 1983.
183. Laser spectroscopy. / Demtröder W.: Springer, 1982.
184. Чумак В. В. Лекция 21. «Генерация второй гармоники — волновая картина. Условие пространственного синхронизма». – 2020. – URL: <http://medphysics-irk.ru/teaching/chumak/optics-lectures/chumak/%20second/literature/lect21.pdf> (дата обращения: 31.01.2023).
185. Yamada C., Kimura T. Rotational symmetry of the surface second-harmonic generation of zinc-blende-type crystals // Physical Review B. – 1994. – Т. 49, № 20. – С. 14372.
186. Nonlinear optics. / Boyd R. W.: Academic press, 2020.