

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого  
Физико-механический институт  
Высшая школа фундаментальных физических исследований

Работа допущена к защите

Директор высшей школы

\_\_\_\_\_ /В.В. Дубов

« \_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2025 г.

**ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА  
МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ**

**ОПТИЧЕСКОЕ ВЫСТРАИВАНИЕ ТЕМНОГО ЭКСИТОНА В  
МАГНИТНОМ ПОЛЕ В КОЛЛОИДНЫХ НАНОПЛАТЕЛЕТАХ  
CdSe/CdS**

по направлению подготовки 03.04.02 - Физика  
профиль 03.04.02\_09 - Физика конденсированных сред и  
функциональных наноструктур

Выполнил студент

гр. 5040302/30901

Н.О. Михайленко

Руководитель

профессор ВШФФИ, д.ф.-м.н.

А.А. Липовский

Консультант

м.н.с., к.ф.-м.н.

С.В. Некрасов

Консультант

по нормоконтролю

В.П. Каасик

Санкт-Петербург

2025

**САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ПЕТРА ВЕЛИКОГО**

**Физико-механический институт**

**Высшая школа фундаментальных физических исследований**

УТВЕРЖДАЮ

Директор высшей школы

\_\_\_\_\_ /В.В. Дубов

«...» \_\_\_\_\_ 2025 г.

**ЗАДАНИЕ**

**по выполнению выпускной квалификационной работы**

студентке Михайленко Нине Олеговне гр. 5040302/30901

фамилия, имя, отчество (при наличии), номер группы

1. Тема работы: Оптическое выстраивание тёмного экситона в магнитном поле в коллоидных наноплателетах CdSe/CdS

2. Срок сдачи студентом законченной работы: 30 мая 2025

3. Исходные данные по работе: двухконтурная зависимость степени линейной поляризации в продольном магнитном поле

4. Содержание работы (перечень подлежащих разработке вопросов):

Природа двухконтурности оптического выстраивания спинов

Определение наличия выстраивания на разных временах задержки после импульса лазера

Наличие выстраивания на разных энергиях детектирования спектра фотолюминесценции на больших временах задержки после лазерного импульса

Наличие двухконтурной зависимости в разных геометриях прикладываемого магнитного поля

---

5. Перечень графического материала (с указанием обязательных чертежей):

Схема установки; рисунок ориентации наноплателетов на подложке; схематическое изображение тонкой структуры экситона; спектр фотолюминесценции; оптическое выстраивание спинов в продольном магнитном поле при непрерывном возбуждении; оптическое выстраивание спинов в продольном магнитном поле с разрешением по времени; оптическое выстраивание спинов в поперечном магнитном поле при непрерывном возбуждении; оптическое выстраивание спинов в поперечном магнитном поле с разрешением по времени; динамика линейной поляризации после импульса лазера; оптическое выстраивание на больших временах задержки после лазерного импульса на разных энергиях детектирования; зависимость времен затухания линейной поляризации на разных временах задержки после импульса лазера от энергии детектирования в спектре фотолюминесценции; зависимость полуширин и амплитуд контуров выстраивания для разных времён задержки после импульса лазера от энергии детектирования в спектре фотолюминесценции

6. Консультанты по работе (если есть):

Некрасов С.В. – к.ф.-м.н., младший научный сотрудник ФТИ им. А.Ф. Иоффе

7. Дата выдачи задания 03 февраля 2025

Руководитель ВКР \_\_\_\_\_ А.А. Липовский  
(подпись) инициалы, фамилия

Задание принял к исполнению «04» февраля 2025 г.

(дата)

Студент \_\_\_\_\_ Н.О. Михайленко  
(подпись) инициалы, фамилия

## РЕФЕРАТ

На 68 с., 33 рисунка, 1 таблицу

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** КОЛЛОИДНЫЕ НАНОПЛАТЕЛЕТЫ, ОПТИЧЕСКОЕ ВЫСТРАИВАНИЕ, ТЕМНЫЕ ЭКСИТОНЫ, ЛИНЕЙНО-ПОЛЯРИЗОВАННАЯ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ, ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ С РАЗРЕШЕНИЕМ ПО ВРЕМЕНИ

Тема выпускной квалификационной работы «Оптическое выстраивание темного экситона в коллоидных наноплателетах CdSe/CdS».

Изучение спиновых и оптических свойств полупроводниковых низкоразмерных структур является актуальной задачей в связи с перспективой их применения в медицине, технике и квантовых вычислениях. Темный экситон в полупроводниковой квантовой точке обладает большим временем жизни, чем светлый, и может рассматриваться как твердотельный кубит. Объектом исследования в настоящей работе являются коллоидные наноплателеты: структуры ядро/оболочка CdSe/CdS.

Данная работа посвящена экспериментальному обнаружению оптического выстраивания темных экситонов. Насколько нам известно, ранее этот эффект для оптически неактивных экситонных состояний не наблюдался. В предыдущих работах наблюдался неожиданный вклад в оптическое выстраивание экситонов, подавляющийся в магнитных полях в геометрии Фарадея до 100 мТл. Было высказано предположение, что наблюдаемый нетривиальный вклад в линейную поляризацию фотолюминесценции может быть связан с рекомбинационным излучением темного экситона и имеет резонансный характер.

Целью данной работы было подтвердить или опровергнуть предположение о вкладе рекомбинационного излучения темного экситона в линейную поляризацию фотолюминесценции ансамбля коллоидных наноплателетов CdSe/CdS.

В работе удалось подтвердить наличие вклада темного экситона в оптическое выстраивание, определить параметры тонкой структуры темного экситона, а также опровергнуть предположение о том, что наблюдаемый эффект имеет резонансный характер.

## ABSTRACT

68 pages, 33 pictures, 1 table

KEYWORDS: COLLOIDAL NANOPATELETS, OPTICAL ALIGNMENT, DARK EXCITONS, LINEARLY POLARIZED PHOTOLUMINESCENCE, TIME-RESOLVED PHOTOLUMINESCENCE

The topic of the thesis is "Optical alignment of a dark exciton in CdSe/CdS colloidal nanoplatelets".

Studying the spin and optical properties of semiconductor low-dimensional structures is an urgent task due to the prospect of their application in medicine, engineering and quantum computing. A dark exciton in a semiconductor quantum dot has a longer lifetime than a light exciton and can be considered as a solid-state qubit. The object of research in this work is colloidal nanoplatelets: CdSe/CdS core/shell structures.

This work is devoted to the experimental detection of optical alignment of dark excitons. As far as we know, this effect has not been previously observed for optically inactive exciton states. In previous studies, an unexpected contribution to the optical alignment of excitons was observed, the contribution was suppressed in magnetic fields in Faraday geometry up to 100 mT. It has been suggested that the observed nontrivial contribution to the linear polarization of photoluminescence may be related to the recombination radiation of a dark exciton and has a resonant character.

The purpose of this work was to confirm or refute the assumption about the contribution of dark exciton recombination radiation to the linear polarization of photoluminescence of an ensemble of CdSe/CdS colloidal nanoplatelets.

In this work, the presence of a dark exciton contribution to optical alignment was confirmed, the parameters of the fine structure of the dark exciton were determined, and the assumption that the observed effect is resonant was refuted.

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	9
ГЛАВА 1. КОЛЛОИДНЫЕ НАНОКРИСТАЛЛЫ. ТОНКАЯ СТРУКТУРА УРОВНЕЙ ЭКСИТОНА .....	11
1.1 История открытия коллоидных нульмерных гетероструктур .....	11
1.2 Эффект размерного квантования .....	12
1.3 Коллоидный синтез .....	14
1.4 Коллоидные наноплателеты .....	15
1.5 Методы исследования .....	16
1.6 Тонкая структура экситона в нанокристалле .....	17
1.7 Механизмы активации рекомбинационного излучения тёмных экситонов .....	20
1.8 Поляризация фотолюминесценции нанокристаллов в магнитном поле .....	23
ГЛАВА 2. ОБРАЗЕЦ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА .....	25
2.1 Образец с коллоидными наноплателетами CdSe/CdS .....	25
2.2 Ориентация наноплателетов на подложке .....	27
2.3 Экспериментальная установка по спектроскопии поляризованной фотолюминесценции с разрешением по времени .....	29
2.4 Мотивация работы .....	30
ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ .....	36
3.1 Спектр фотолюминесценции коллоидных накоплателетов CdSe/CdS	36
3.2 ФЛ и оптическое выстраивание с разрешением по времени в нулевом магнитном поле .....	37
3.3 Оптическое выстраивание с разрешением по времени в магнитном поле в геометрии Фарадея .....	42
3.4 Оптическое выстраивание в магнитном поле в геометрии Фарадея в CW режиме .....	45
3.5 Оптическое выстраивание с разрешением по времени в магнитном поле в геометрии Фойгта .....	47
3.6 Оптическое выстраивание в магнитном поле в геометрии Фойгта в CW режиме .....	49

ГЛАВА 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	51
4.1 Модель оптического выстраивания темного экситона в коллоидных накоплетелетах <i>CdSe/CdS</i> .....	51
4.1.1 Радиационная накачка оптически запрещенного экситонного состояния .....	51
4.1.2 Поляризованное рекомбинационное излучение темного экситона .....	55
4.2 Обсуждение экспериментальных результатов по изучению подавления оптического выстраивания темного экситона в магнитном поле .....	57
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	62
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....	65

## ВВЕДЕНИЕ

Полупроводниковые гетероструктуры нанометровых размеров являются перспективными объектами для применения в различных областях науки и техники [1]. Особенно важное применение нанокристаллам находят в медицине. В зависимости от размера наночастицы могут проникать через биологические мембраны, поэтому их можно использовать в задачах транспорта, например, для переноса определенных молекул к раковым клеткам, для маркировки различных биологических объектов и их идентификации. Также нанокристаллы активно используются и в других сферах, например, в оптоэлектронике и фотовольтаике [1]. В последней их применяют в качестве элементов солнечных батарей для повышения эффективности, в оптоэлектронике полупроводниковые нанокристаллы используют как источники белого света, также область их применения расширяется в сторону спинтроники и информационных технологий [2]. Одной из самых актуальных тем на данный момент является возможное применение нульмерных структур в квантовых вычислениях и технологиях памяти [3].

В зависимости от метода роста выделяют эпитаксиальные и коллоидные наноструктуры. Размерность нанообъекта определяется количеством свободных направлений движения носителей, так квантовые точки (КТ) ограничивают движение частиц по всем трем направлениям, эффект размерного квантования энергии частицы наблюдается во всех пространственных осях. Одним из преимуществ коллоидных КТ является относительно дешевое производство, по сравнению, с эпитаксиальными структурами.

Квантовые точки образуются за счет разности ширин запрещенных зон осажденного барьерного слоя и материала самих твердотельных наночастиц. На границе раздела материалов возникает гетеропереход, разность зон полупроводника образует потенциальные ямы для электронов и дырок. Различие постоянных решеток осажденного материала и подложки делает возможным образование сомоорганизованных квантовых точек в процессе

эпитаксиального роста [4]. Коллоидные квантовые точки, или нанокристаллы, синтезируются в растворе. Впервые эффект размерного квантования в коллоидных структурах был обнаружен независимо ленинградским физиком Алексеем Ивановичем Екимовым в 1981 году [5] и американским физиком Луисом Брюсом в 1982 году [6]. В 2023 году за «открытие и синтез квантовых точек» была присуждена Нобелевская премия по химии Алексею Екимову, Луису Брюсу и Мунги Бавенди.

Спиновые свойства полупроводниковых наноструктур представляют большой интерес для современной физики. Оптическими методами изучается тонкая структура экситонных состояний в полупроводниковых КТ, что играет важную роль в понимании спиновых свойств нанокристаллов. А. Кастлер разработал основные принципы исследования образцов методом оптической накачки [7], то есть облучения объекта исследования электромагнитной волной с определенной поляризацией. Это послужило основой современным оптическим методам исследования различных структур. За свою работу Кастлер был удостоен Нобелевской премии в 1966 году [8]. Первые эксперименты по оптической ориентации спинов в полупроводниках были представлены Г. Лампелем в 1968 году [9]. Во второй половине 20-го века учеными Физико-технического института имени А.Ф. Иоффе активно проводились исследования спин-поляризованной фотолюминесценции (ФЛ) в объемных полупроводниках и полупроводниковых гетероструктурах и было сделано большое количество важных открытий [10].

Потенциал применения нанокристаллов очень велик и разнообразен, поэтому изучение их фундаментальных спиновых и оптических свойств является актуальной задачей.

## ГЛАВА 1. КОЛЛОИДНЫЕ НАНОКРИСТАЛЛЫ. ТОНКАЯ СТРУКТУРА УРОВНЕЙ ЭКСИТОНА

### 1.1 История открытия коллоидных нульмерных гетероструктур

Область физики, изучающая нульмерные полупроводниковые структуры, появилась относительно недавно, начало ей положили работы двух групп учёных: советских, во главе с Алексеем Екимовым, и американских, во главе с Луисом Брюсом [5, 6]. В начале 1980-х годов в Государственном оптическом институте (ГОИ) имени С.И. Вавилова в Ленинграде наблюдался эффект размерного квантования в нанокристаллах в стеклянной матрице [5]. Нанокристаллы или квантовые точки – это полупроводниковые нульмерные объекты нанометровых размеров, в которых за счёт пространственного ограничения носителей по всем трем направлениям наблюдается размерное квантование энергии. Термин «квантовая точка» был введен по аналогии с «квантовой ямой» только в 1986 году [11] для эпитаксиальных нанокристаллов, в 1990-х годах этот термин распространился на все нульмерные объекты.

Цветные стекла в 20-м веке не были чем-то новым для человека, их можно было встретить, например, в витражах средневековых соборов. В прошлые времена существовала целая методика изготовления цветных стекол путем добавления в плавящееся стекло определенных химических соединений и манипулирования температурой [12].

Алексей Екимов в ГОИ заинтересовался оптическими стеклами (стекла Шотта), которые использовались в качестве фильтров, отсекавших определенные длины волн проходящего через них света [13]. Считалось, что цвет оптических стекол зависит от примесей, которыми стекло легировано. Однако Екимов предположил, что цвет может зависеть и от размеров включений. Совместно с коллегами он провел серии экспериментов, подтвердивших его гипотезу. Цвет стекол зависел не только от химического состава полупроводниковых кластеров, но и от условий их синтеза –

температуры и времени термообработки. Дальнейшие исследования оптических свойств подтвердили, что цвет определяется размером полупроводниковых включений (нанокристаллов) в стекле, то есть энергией квантованных уровней.

Независимо от советских физиков, но на два года позже в лаборатории Белла в США Луис Брюс с коллегами наблюдали эффект размерного квантования в нанокристаллах CdS, синтезированных в водном растворе [6].

Работа [5, 14] Алексея Екимова с коллегами объяснила природу оптических свойств цветных стекол, открыла новые объекты для изучения и дала толчок формированию новой области физики, которая активно развивается последние 40 лет и находит применение во многих областях науки и нашей жизни.

## 1.2 Эффект размерного квантования

Задача о частице в одномерной потенциальной яме сводится к решению уравнения Шредингера для электрона во внешнем потенциале, который можно представить в форме потенциала прямоугольной формы. В 1923 году Луи де Бройль предположил, что электрон подобно фотону можно рассматривать как волну с  $\lambda = \frac{h}{p}$ , где  $h$  – постоянная Планка,  $p$  – импульс электрона. Если длина волны де Бройля частицы сопоставима с размерами потенциальной ямы, то частица имеет дискретный набор энергий. Между стенками ямы должно укладываться целое число полувольт, тогда разрешенные значения энергии частицы для случая бесконечно глубокой потенциальной ямы соответствуют условию квантования и их можно записать как:

$$E_n = \frac{p_n^2}{2m} = \frac{h^2 n^2}{8ma^2}, \quad (1.1)$$

Где  $n = 1, 2, \dots$ ,  $m$  – эффективная масса электрона,  $a$  – ширина потенциальной ямы,  $n$  – номер энергетического уровня.

Энергия электрона в потенциальной яме не может быть равна нулю, этот вывод также следует из соотношения неопределенностей Гейзенберга: чем

точнее определена энергия (импульс) частицы, тем менее точно определено её положение в пространстве. Поэтому энергия основного состояния частицы в яме определяется выражением (1.1) при  $n = 1$ .

Свойства полупроводниковых низкоразмерных структур определяются в том числе и их размерами. Такие структуры классифицируются по количеству направлений, в которых проявляется эффект размерного квантования. Квантовые ямы являются двумерными структурами, движение носителей в них ограничено только по одному направлению, квантовые нити относятся к одномерным объектам. В квантовой точке движение носителей ограничено по трем направлениям, поэтому такие структуры называются нульмерными. Задача о частице в одномерной потенциальной яме преобразуется в соответствии с количеством свободных направлений движения носителя, для КТ решается задача о частице в потенциальном «ящике». С понижением размерности полупроводника меняется его энергетический спектр и плотность состояний (количество состояний с заданной энергией) (рис. 1.1).

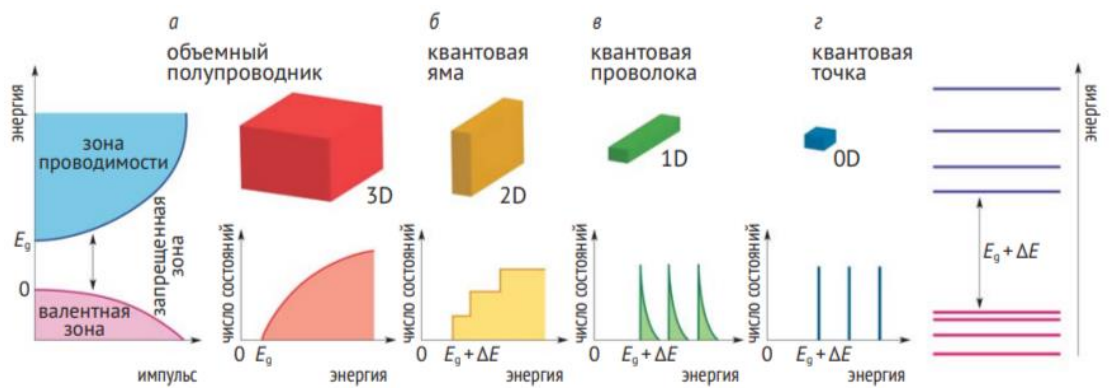


Рис. 1.1. Энергетический спектр и плотность состояний в зависимости от энергии при понижении размерности полупроводника [13]

Потенциальная яма образуется из-за разницы в энергиях запрещенной зоны полупроводников. При изменении размеров нанокристалла меняется ширина запрещенной зоны, в следствие этого сдвигается край поглощения и меняется количество разрешенных энергетических состояний в КТ, что влияет на энергию поглощения света.

В полупроводниковых нанокристаллах поглощение света носит экситонный характер, когда размер нанокристалла сопоставим, либо меньше Боровского радиуса экситона в полупроводнике (около 10 нм). При поглощении света в КТ рождаются электрон в зоне проводимости и дырка в валентной зоне, связанные кулоновским взаимодействием, они образуют нейтральную квазичастицу экситон.

Впервые экситонный спектр наблюдался в объемном кристалле  $Cu_2O$  Гроссом Е.Ф. и Каррыевым Н.А. в 1951 году в лаборатории ФТИ [15]. В своей работе [5] А.И. Екимов приводит спектры экситонного поглощения сферических нанокристаллов  $CuCl$ .

### 1.3 Коллоидный синтез

При изучении химических свойств коллоидного раствора с включениями наночастиц  $CdS$  Л. Брюс обнаружил изменение спектров со временем в процессе роста нанокристаллов и связал своё наблюдение с эффектом размерного квантования. Ранее в лаборатории Белла уже проводились оптические исследования эпитаксиальных квантовых ям.

Основной проблемой в исследовании нанокристаллов в растворе была большая дисперсия по размерам и невозможность контролировать и останавливать рост кристаллов. Американский химик Мунги Бавенди разработал метод, который позволял синтезировать в растворе нанокристаллы заданных размеров, путём разделения стадий образования полупроводниковых зародышей кристалла из прекурсоров и их роста без образования новых зародышей [16]. Контролируемый размер и небольшая дисперсия по размерам позволили активно заниматься оптическими исследованиями таких структур и находить им прикладное применение.

Поверхность коллоидных нанокристаллов пассивируется органическими молекулами, называемыми лигандами, которые крепятся к оборванным связям на поверхности нанокристалла. Химия поверхности нанокристаллов активно развивается, современный коллоидный синтез позволяет заменять лиганды в

процессе, что приводит к изменению оптических свойств, например, сдвигу оптических переходов.

Большое значение имеет контроль не только размера наночастиц, но и их формы. Первые изучаемые коллоидные КТ были сферическими [5, 6], сейчас технологии позволяют синтезировать наноструктуры различных форм [17, 18]. В данной работе изучаются коллоидные наноплателеты – нанокристаллы в форме пластинок, – с ядром  $CdSe$  и оболочкой  $CdS$ .

#### 1.4 Коллоидные наноплателеты

Развитие методики коллоидного синтеза позволило получать нанокристаллы различных форм и размеров. Наноплателетами называют нанокристаллы, по форме похожие на пластинки [18], то есть их латеральные размеры оказываются больше толщины, которая достигает всего нескольких монослоев атомов вещества (подробнее об образце см. в разделе 2.1). В ансамбле синтезируются наноплателеты одной определенной толщины, а в латеральных размерах присутствует небольшой разброс.

Наноплателеты можно представить, как сильно «сплюснутые» квантовые точки. Расщепление экситонных состояний зависит от формы и размера нанокристалла. В КТ с зонной структурой типа  $GaAs$  нижними по энергии являются состояния темного – оптически неактивного экситона, образованные электроном с проекцией спина на ось квантования  $S_z = \pm \frac{1}{2}$  и тяжелой дыркой с угловым моментом  $M_{hh_z} = \pm \frac{3}{2}$ . В наноплателетах последовательность расщепленных состояний экситона оказывается аналогичной, а квантование движения экситона происходит как целого.

Ещё одной особенностью наноплателетов является большой контраст диэлектрических проницаемостей внутри и снаружи кристалла. Описанное обстоятельство приводит к большому обменному расщеплению экситонных состояний в сравнении с эпитаксиальными квантовыми ямами такой же толщины, где нет такого диэлектрического контраста [19, 20]. Так в работе [20]

была определена величина обменного расщепления в коллоидных наноплателетах без оболочки толщиной 4 монослоя  $CdSe$ , которая составила 5 мэВ.

Нанесение на поверхность плателета оболочки из материала с большей диэлектрической проницаемостью ослабляет обменное взаимодействие между электроном и дыркой в экситоне, что в свою очередь приводит к меньшему расщеплению между темными и светлыми состояниями. Это происходит за счёт уменьшения диэлектрического контраста на поверхности плателета, из-за чего уменьшается перекрытие волновых функций электрона и дырки, появляется вероятность «вытекания» электрона из ядра наноплателета в оболочку. Для наноплателетов, состоящих из монослоев  $CdSe$ , в качестве оболочки обычно используют материалы  $CdS$  и  $CdTe$  [21].

### 1.5 Методы исследования

Спектроскопические исследования в магнитном поле с разрешением по времени и поляризации люминесценции позволяют определить параметры тонкой структуры экситонных состояний, времена спиновой динамики,  $g$ -факторы носителей. Одним из важнейших методов является оптическая ориентация спинов. Циркулярно-поляризованный свет передает угловой момент возбужденным носителям, спины которых ориентируются под действием света, и далее изучается спин-поляризованное рекомбинационное излучение.

Еще одним методом в спектроскопии является оптическое выстраивание спинов. Линейно-поляризованный свет возбуждает состояния с определенным направлением дипольного момента, при сохранении когерентности между спинами электрона и дырки в экситоне наблюдается линейно-поляризованная по спину фотолюминесценция (ФЛ). Для наблюдения эффекта оптического выстраивания носители в полупроводниковом нанокристалле возбуждаются резонансно.

Часто коллоидные квантовые точки оказываются заряженными, поэтому при возбуждении светом образуются трионные комплексы, состоящие из двух электронов (или двух дырок) и дырки (или электрона), такие трионы называются отрицательно заряженными,  $X^-$ -трионы (положительно заряженными,  $X^+$ -трионы). Перекрытие трионного и экситонного спектров ФЛ усложняет изучение экситонных свойств. Тонкая структура экситонов тяжело различима в спектре в том числе из-за большого неоднородного уширения, так как в эксперименте изучается ансамбль наноплателетов. В следствие указанных ограничений параметры экситонной тонкой структуры определяют из исследования поляризации ФЛ в магнитном поле.

Оптическая ориентация в трионах также может наблюдаться, поэтому для разделения экситонного и трионного вкладов в фотолюминесценцию применяют метод оптического выстраивания. В трионах отсутствует когерентность спиновых состояний электронов и дырки, поэтому и выстраивание наблюдаться не может в отличие от экситонов.

### 1.6 Тонкая структура экситона в нанокристалле

Связанному кулоновским взаимодействием состоянию электрона и дырки сопоставляют квазичастицу – экситон. Локализованный в квантовой точке экситон обладает дискретным набором энергий, а его квантование происходит по всем направлениям движения, особенно оно сильно вдоль оси роста структуры.

Проекция спина электрона на ось квантования  $S_z = \pm \frac{1}{2}$ . В валентной зоне полупроводниковых наноструктур спиновые состояния дырки расщепляются на легкую, с проекцией момента  $M_{lh_z} = \pm \frac{1}{2}$ , и тяжелую –  $M_{hh_z} = \pm \frac{3}{2}$  (далее просто  $M_z$ ). Как правило нижними по энергии оказываются экситонные состояния с тяжелой дыркой, при гелиевых температурах преимущественно заселены именно они. Угловой момент экситона складывается из спинов электрона и дырки:

$$J_z = S_z + M_z.$$

Таким образом, проекция углового момента экситона на ось квантования принимает значения  $J_z = \pm 1, \pm 2$ .

Четырёхкратно вырожденное состояние экситона, которому соответствуют проекции углового момента  $J_z = \pm 1, \pm 2$ , расщепляется изотропной компонентой обменного взаимодействия на два двукратно вырожденных  $J_z = \pm 1$  и  $J_z = \pm 2$ , изотропная компонента снимает вырождение в том числе с экситонного состояния  $J_z = \pm 2$  (рис. 1.2) [22]. Экситон с  $J_z = \pm 1$  называют светлым, так как возможны оптические переходы в это состояние, которые соответствуют испусканию или поглощению циркулярно-поляризованного света. Состояние с  $J_z = \pm 2$  является оптически запрещенным в дипольном приближении и называется темным экситоном. Величина расщепления между экситонными состояниями  $|\pm 1\rangle$  и  $|\pm 2\rangle$  зависит от состава, размера и формы нанокристалла.

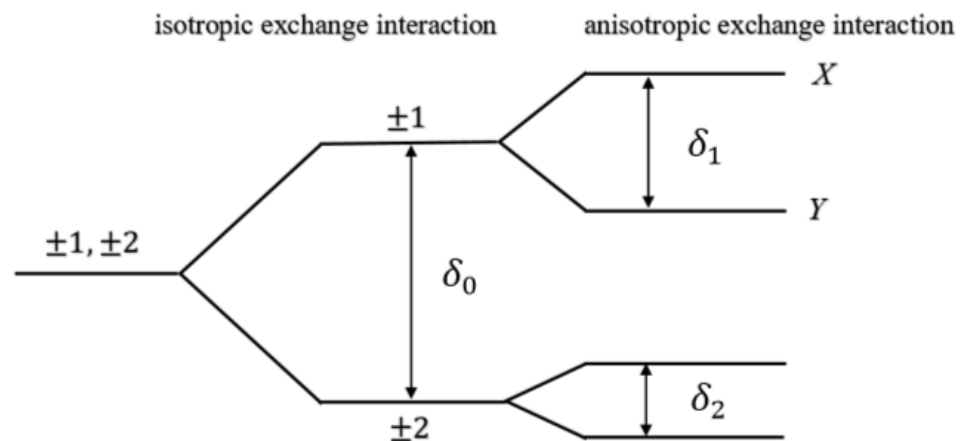


Рис. 1.2. Тонкая структура экситона, состоящего из электрона со спином  $S_z = \pm \frac{1}{2}$  и тяжелой дырки с угловым моментом  $M_z = \pm \frac{3}{2}$ , в нулевом магнитном поле

Гамильтониан изотропной части обменного взаимодействия характеризуется константой обменного расщепления  $\delta_0$  (рис. 1.2). Несовершенство гетерограниц низкоразмерной структуры приводит к

понижению симметрии [23]. В гамильтониане обменного взаимодействия возникают анизотропные константы  $\delta_1$  и  $\delta_2$  и его матричный вид [24]:

$$H_{e-h} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \delta_0 & \delta_1 & 0 & 0 \\ \delta_1 & \delta_0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\delta_0 & \delta_2 \\ 0 & 0 & \delta_2 & -\delta_0 \end{pmatrix}.$$

Анизотропное обменное взаимодействие снимает вырождение с экситонных состояний. Состояния светлого экситона расщепляются на линейно-поляризованные в двух ортогональных направлениях ( $x$  и  $y$ ) состояния  $|X\rangle$  и  $|Y\rangle$ :

$$|X\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|+1\rangle + |-1\rangle), \quad |Y\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}i} (|+1\rangle - |-1\rangle) \quad [25].$$

Обменное взаимодействие электрона и дырки в темном экситоне является короткодействующим возмущением.

Возбуждение состояний  $|X\rangle$  и  $|Y\rangle$  линейно-поляризованным фотоном способствует эффекту оптического выстраивания экситонов, поскольку в квантовой системе появляется выделенная ось.

В ансамбле коллоидных наноплателетов фотолюминесценция при гелиевых температурах определяется преимущественно излучением с нижних по энергии состояний, вследствие быстрой релаксации носителей после оптического возбуждения. Зачастую в КТ с зонной структурой типа *GaAs* нижними по энергии являются оптически запрещенные состояния, которые, благодаря большей населенности, определяют низкотемпературную ФЛ, вклад светлых экситонов в ФЛ тоже присутствует. Экспериментально рекомбинация темных экситонов наблюдается в наличии медленной компоненты в затухании фотолюминесценции [20]. Следовательно, существуют различные механизмы активации излучения из состояния темного экситона.

## 1.7 Механизмы активации рекомбинационного излучения тёмных экситонов

Состояние темного экситона является оптически неактивным и номинально не может рекомбинировать с испусканием фотона, однако в эксперименте наблюдается его ФЛ [20]. Активация излучения темного экситона может происходить посредством взаимодействия со светлым.

В коллоидных нанокристаллах значительную роль играет поверхность. Для пассивации роста нанокристаллов в химическом синтезе используются органические лиганды, которые крепятся к оборванным связям на поверхности нанокристалла. Отсутствие лиганда оставляет на поверхности оборванную связь – парамагнитный центр.

Если на гранях наноплателета есть анизотропия количества оборванных связей, то может возникнуть эффективное магнитное поле. Спин электрона в темном экситоне связан через обменное взаимодействие со спинами оборванных связей на поверхности, таким образом возникающее эффективное магнитное поле действует на экситоны в плателете [26]. Взаимодействие углового момента электрона в темном экситоне со спином оборванных связей приводит к взаимному перевороту спинов, экситон переходит в оптически активное состояние. Таким образом происходит подмешивание светлых состояний к темным, в следствие чего становится возможным излучение фотона. Взаимодействие экситона со спинами оборванных связей приводит к активации излучательной рекомбинации темного экситона с одновременным переворотом спина на поверхности наноплателета, в результате на поверхности остаются ориентированные спины оборванных связей.

Рассмотрим подробнее процесс подмешивания светлых состояний к темным. Такой механизм делает возможным описание рекомбинации экситонов через виртуальные переходы из оптически запрещенного состояния в разрешенное с последующим излучением. При близких к гелиевым температурах механизм подмешивания можно рассматривать с помощью

трехуровневой модели [20], который помимо излучательной рекомбинации учитывает взаимодействие экситонных состояний с акустическими фононами (рис. 1.3).

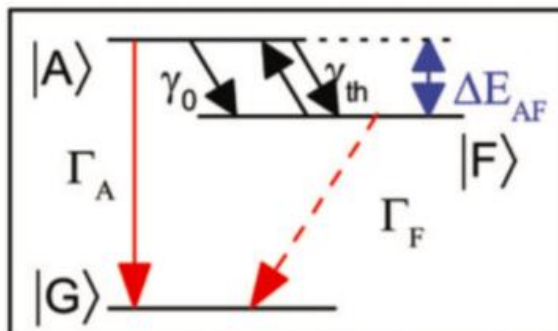


Рис. 1.3. Трехуровневая модель излучательной рекомбинации экситонов с учетом температурной зависимости механизмов подмешивания [20]

Состояния светлого экситона были обозначены как  $|A\rangle$  ( $|\pm 1\rangle$ ), состояния темного –  $|F\rangle$  ( $|\pm 2\rangle$ ),  $|G\rangle$  – невозбужденное состояние. При температуре абсолютного нуля скорость релаксации из светлого состояния в темное определяется параметром  $\gamma_0$ . С ростом температуры увеличивается число акустических фононов с энергией  $\Delta E_{AF}$ , что приводит к взаимным переходам между экситонными состояниями со скоростью

$$\gamma_{th} = \gamma_0 N_B,$$

$$N_B = \frac{1}{1 - \exp\left[\frac{\Delta E_{AF}}{k_B T}\right]}, \quad (1.2)$$

где  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $\Delta E_{AF}$  – энергия обменного взаимодействия между состояниями с угловыми моментами  $J_z = \pm 1$  и  $J_z = \pm 2$ .

Наблюдаемое экспериментально в [20] затухание фотолюминесценции при низких температурах описывается двумя экспоненциальными вкладками (рис. 1.4(a)). Быстрый участок зависимости соответствует переходам светлого экситона и определяется скоростью его рекомбинации ( $\Gamma_A$ ) и релаксации в темный, медленная часть относится к рекомбинации темного экситона ( $\Gamma_F$ ). С ростом температуры к темному экситону всё больше подмешивается светлый,

поэтому из-за разрешающей способности приборов при высоких температурах не удаётся экспериментально разрешить быструю часть. На рисунке 1.4(б) приведены экспериментальные зависимости интенсивности ФЛ от времени для различных температур при нерезонансном возбуждении ансамблей наноплателетов толщиной 3-5 монослоев [20]. С ростом температуры скорость затухания «медленного» участка ( $\Gamma^{long}$ ) растёт, что соответствует ускорению рекомбинации тёмных экситонов. Асимптотическая скорость затухания медленной компоненты связана с её временем жизни как  $\Gamma^{Long} = \frac{1}{\tau^{Long}}$ , где  $\tau^{Long}$  – определяется из экспериментальных данных.

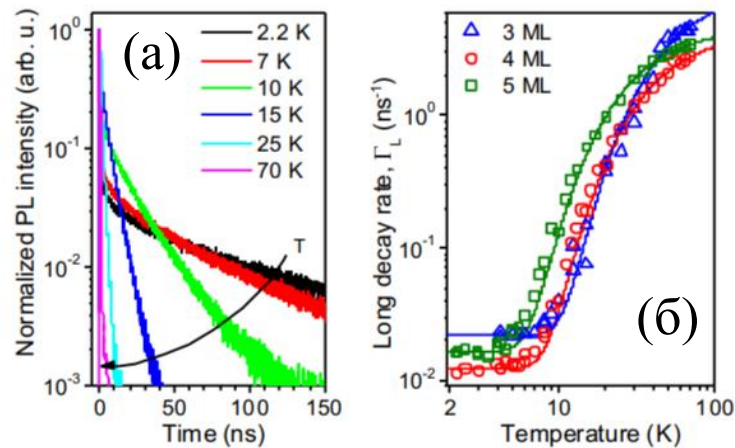


Рис. 1.4. Затухание ФЛ при разных температурах (а); скорость затухания «медленной» компоненты затухания ФЛ в зависимости от температуры при нерезонансном возбуждении ансамблей наноплателетов толщиной 3-5 монослоев (б) [20]

Исследование температурной зависимости распада ФЛ коллоидных нанокристаллов позволяет определять энергию расщепления между состояниями светлого и темного экситонов [27]. Для наноплателетов *CdSe* без оболочки толщиной 4 монослоя  $\Delta E_{AF} = 5 \pm 0.5$  мэВ [20].

## 1.8 Поляризация фотолюминесценции нанокристаллов в магнитном поле

Внешнее магнитное поле меняет энергию экситонных состояний, что носит название эффекта Зеемана. Гамильтониан зеемановского взаимодействия складывается из расщепления электронных (1.3) и дырочных (1.4) состояний:

$$H_{Zeeman} = H_e + H_h$$

$$H_e = \mu_B \sum_{i=x,y,z} g_{e,i} S_i B_i, \quad (1.3)$$

$$H_h = \mu_B \sum_{i=x,y,z} (k_i M_{hh,i} + q_i M_{hh,i}^3) B_i, \quad (1.4)$$

где  $k_i$  и  $q_i$  – константы зеемановского взаимодействия,  $B_i, S_i, g_{e,i}, M_{hh,i}$  – компоненты магнитного поля, электронного спина, g-фактора и углового момента дырки, соответственно [24].

В низкоразмерных структурах зеемановское взаимодействие зависит от взаимной ориентации внешнего магнитного поля и оси размерного квантования, которая совпадает с осью роста структуры. Гамильтониан зеемановского взаимодействия для экситонных состояний представим в виде матрицы в базисе ( $|+1\rangle, |-1\rangle, |+2\rangle, |-2\rangle$ ) [24]:

$$H_{Zeeman} = \frac{\mu_B}{2} \begin{pmatrix} g_{A,z} B_z & 0 & g_{e,\perp} B_\perp & g_{h,\perp}^* B_\perp \\ 0 & -g_{A,z} B_z & g_{h,\perp} B_\perp & g_{e,\perp}^* B_\perp \\ g_{e,\perp}^* B_\perp & g_{h,\perp}^* B_\perp & g_{F,z} B_z & 0 \\ g_{h,\perp} B_\perp & g_{e,\perp} B_\perp & 0 & -g_{F,z} B_z \end{pmatrix}, \quad (1.5)$$

где  $g_{A,z}$  и  $g_{F,z}$  – g-фактор светлого (allowed) и темного (forbidden) экситона, соответственно;  $B_z$  и  $B_\perp$  – проекция магнитного поля на ось  $z$  и в плоскости  $(x,y)$ , соответственно.

$$B_z = |B| \cos \theta,$$

$$g_{e,\perp} B_\perp = g_{e,x} |B| \sin \theta \cos \alpha + i g_{e,y} |B| \sin \theta \sin \alpha,$$

$$g_{h,\perp} B_\perp = g_{h,x} |B| \sin \theta \cos \alpha + i g_{h,y} |B| \sin \theta \sin \alpha,$$

где  $\theta$  – угол между направлением магнитного поля и осью  $z$ ;  $\alpha$  – угол между проекцией поля на плоскость  $(x,y)$  и осью  $x$ .

В низкоразмерных структурах  $g$ -фактор экситона в общем случае является анизотропным.  $g$ -фактор дырки обладает сильной анизотропией, его продольная компонента оказывается значительно больше поперечной. В работе [28] приведен теоретический расчет продольной компоненты дырочного  $g$ -фактора для ряда структур. Анизотропия электронного  $g$ -фактора была рассмотрена в кристаллах с симметрией цинковой обманки [29], а также для объемного материала, квантовых ям и сверхрешеток [30].

В продольном магнитном поле, то есть в геометрии Фарадея, когда поле параллельно направлению света ( $\mathbf{k} \parallel \mathbf{B} \parallel \mathbf{z}$ ), зеемановское взаимодействие определяется диагональными членами гамильтониана (1.5). Продольное поле расщепляет линейные состояния экситона на циркулярные (рис. 1.5). При линейно-поляризованной накачке возбуждается суперпозиция расщепленных полей циркулярных состояний, что приводит к подавлению эффекта оптического выстраивания, то есть степень линейной поляризации падает с ростом магнитного поля, что мы и наблюдаем в эксперименте (см. главу 2).

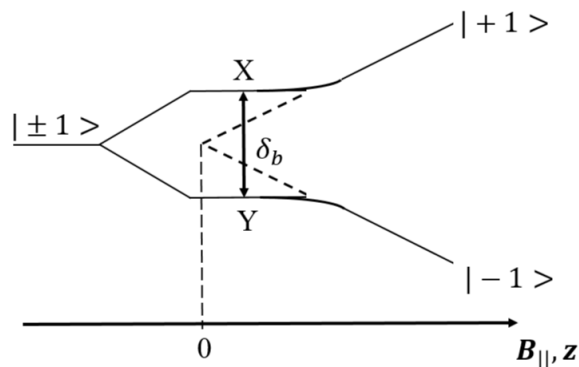


Рис. 1.5. Расщепление тонкой структуры светлого экситона магнитным полем, направленным вдоль возбуждающего света (оси  $z$ )

## ГЛАВА 2. ОБРАЗЕЦ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследование коллоидных нанокристаллов имеет большую историю, и последние 40 лет изучаются их синтез и физико-химические свойства, однако по сравнению с эпитаксиальными гетероструктурами спиновая физика коллоидных структур изучена слабо. Оптические методы изучения эпитаксиальных низкоразмерных объектов применяются и в исследовании коллоидных, однако некоторые свойства имеют сильные отличия вследствие большей локализации носителей в коллоидных нанокристаллах. Также в коллоидных структурах большую роль играет поверхность, пассивируемая органическими молекулами – лигандами, а также поверхностные дефекты. Сильное электрон-дырочное взаимодействие приводит к большому расщеплению состояний тонкой структуры [20]. Усложняет изучение спиновой физики и случайная ориентация нанокристаллов в ансамбле. Перечисленные факторы делают изучение коллоидных структур актуальной и интересной задачей, требующей применения и модификации различных экспериментальных методов и теоретических подходов.

### 2.1 Образец с коллоидными наноплателетами CdSe/CdS

Настоящая работа посвящена поляризационным исследованиям ФЛ в ансамбле коллоидных наноплателетов структуры ядро/оболочка *CdSe/CdS*. Ядро толщиной 1.2 нм и поперечными размерами  $(13.7 \pm 0.2) \times (10.8 \pm 0.2)$  нм складывается из четырех монослоев (4 ML) *CdSe*, оболочка представляет собой два слоя *CdS*, толщиной 3.1 нм каждый, покрывающие ядро сверху и снизу по оси роста структуры (ось *c* на рис.) [22]. Поверхность оболочки пассивирована лигандами олеиновой кислоты. Наноплателеты после пассивации хранятся в смеси из растворителей: гептана (40%) и декана (60%). Подробнее о методах синтеза можно узнать в работах [31, 32].

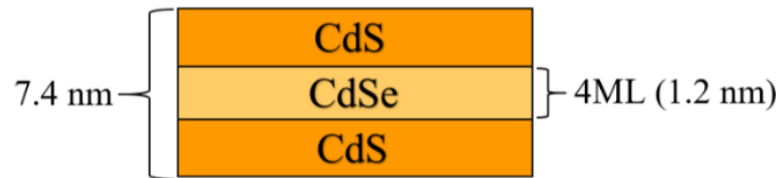


Рис. 2.1. Схематичное изображение слоёв коллоидных наноплателетов структуры ядро/оболочка *CdSe/CdS*

Для проведения спектроскопических исследований поляризованной ФЛ при низких температурах коллоидный раствор (наночастицы + смесь растворителей) капают на кремниевую подложку и высушивают. На подложке наноплателеты ориентируются случайно, но принципиально существуют два выделенных направления (рис. 2.2 [22]): вертикальные (ось плателета параллельна плоскости подложки) и горизонтальные (ось плателета перпендикулярна плоскости подложки).

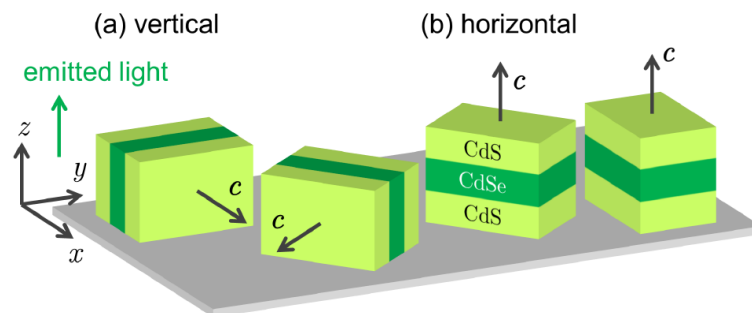


Рис. 2.2. Ориентация коллоидных наноплателетов структуры ядро/оболочка *CdSe/CdS* на подложке,  $c$  – ось роста структуры (ось квантования) [22]

Для электрона в наноплателете *CdSe/CdS* энергетический барьер между зонами проводимости оказывается очень мал [33], волновая функция электрона «вытекает» в оболочку. Увеличение области локализации экситона в наноплателете приводит к уменьшению обменного взаимодействия между электроном и дыркой, в следствие чего происходит замедление скорости излучательной рекомбинации ( $\Gamma_A$ ) и релаксации ( $\gamma_0$ ) светлого экситона, и становится возможным наблюдение оптического выстраивания. В

наноплателетах без оболочки скорость релаксации светлого экситона больше скорости его рекомбинации, и эффект оптического выстраивания не наблюдался [20].

## 2.2 Ориентация наноплателетов на подложке

Введем связь между осями наноплателета ( $X$ ,  $Y$ ), ориентированном в плоскости подложки случайным образом, и лабораторными осями, в которых экспериментально изучаются характеристики ансамбля плателетов ( $x$ ,  $y$ ) (рис. 2.3).

Рассмотрим одиночный наноплателет в плоскости подложки. Благодаря анизотропии латеральных размеров плателет обладает выделенными направлениями ( $X$ ,  $Y$ ), которые связаны с экситонными состояниями  $|X\rangle$  и  $|Y\rangle$ . При возбуждении линейно-поляризованным светом оси в латеральной плоскости плателета связаны с дипольными моментами энергетических состояний в экситоне. Собственные оси нанокристалла ( $X$ ,  $Y$ ) ориентированы под произвольным углом  $\alpha$  к фиксированным лабораторным осям ( $x$ ,  $y$ ) (рис. 2.3 [22]).

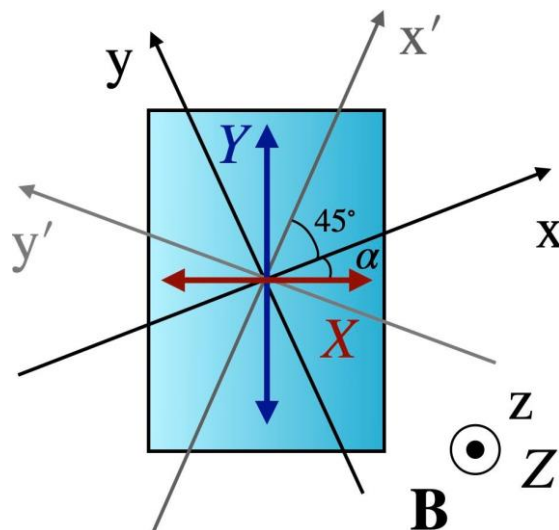


Рис. 2.3. Одиночный горизонтальный в плоскости подложки наноплателет с собственными осями ( $X$ ,  $Y$ ), ориентированными под произвольным углом  $\alpha$  к фиксированным лабораторным осям ( $x$ ,  $y$ ) [22]

Для изучения поляризации ФЛ измеряются параметры Стокса:

$$P_l^l = \frac{I_x^x - I_x^y}{I_x^x + I_x^y}, \quad (2.1)$$

$$P_l^{l'} = \frac{I_{x'}^{x'} - I_{x'}^{y'}}{I_{x'}^{x'} + I_{x'}^{y'}}, \quad (2.2)$$

$$P_c^c = \frac{I_+^+ - I_+^-}{I_+^+ + I_+^-}, \quad (2.3)$$

где  $P_l^l$  и  $P_l^{l'}$  – степени линейной поляризации;  $P_c^c$  – степень циркулярной поляризации;  $x, y$  – лабораторные оси, ось  $z$  сонаправлена с осью роста горизонтального наноплателета;  $x', y'$  – лабораторные оси, повернутые на 45 градусов;  $I_a^b$  – интенсивность ФЛ; индексы  $a$  и  $b$  характеризуют возбуждение и детектирование, соответственно.

Оптическое выстраивание характеризуется линейными параметрами Стокса (2.1; 2.2). Линейная поляризация ФЛ наноплателетов в собственных осях ( $P_L, P_{L'}$ ) после усреднения по ансамблю связана с поляризацией в лабораторных осях ( $P_l, P_{l'}$ ) как:

$$P_l = \frac{1}{2} P_L; \quad P_{l'} = \frac{1}{2} P_{L'} [34].$$

На рисунке 2.4 показано как экспериментально выглядит возбуждение экситонных состояний в наноплателете:

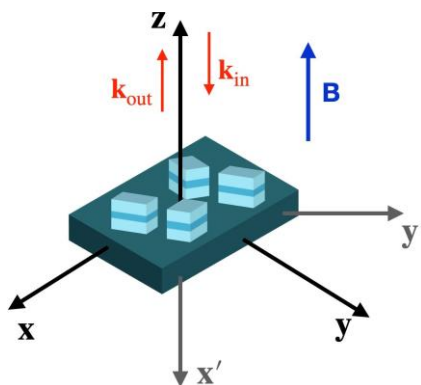


Рис. 2.4. Схема эксперимента по изучению ФЛ от случайно ориентированных в плоскости подложки горизонтальных коллоидных наноплателетов в лабораторных осях ( $x, y$ ), где  $k_i$  – волновой вектор, показывает направление света,  $i$  – индекс; in и out

показывают накачку и ФЛ от образца, соответственно;  $\mathbf{B}$  – направление магнитного поля в геометрии Фарадея ( $\mathbf{k}||\mathbf{B}||\mathbf{z}$ )

### 2.3 Экспериментальная установка по спектроскопии поляризованной фотолюминесценции с разрешением по времени

Схема экспериментальной установки приведена на рисунке 2.5. Образец с коллоидными КТ помещался в криостат с замкнутым циклом гелия при температуре 12-14 К. Образец возбуждался линейно-поляризованным светом, детектировалась линейная поляризация ФЛ в лабораторных осях (2.1). Изучалось оптическое выстраивание ФЛ в малых магнитных полях  $\mathbf{B}$  до 400 мТл. Магнитное поле прикладывалось либо в геометрии Фарадея ( $\mathbf{k}||\mathbf{B}||\mathbf{z}$ ), либо в геометрии Фойгта ( $\mathbf{k}||\mathbf{B} \perp \mathbf{z}$ ), где  $\mathbf{k}$  – волновой вектор света,  $\mathbf{B}$  – направление внешнего магнитного поля.

Фотолюминесценция возбуждалась резонансно – энергией лазера, настроенной в пределах неоднородно расширенной полосы экситонного излучения квантовых точек. В качестве источника излучения использовался импульсный полупроводниковый лазер, который светит на энергии 1.960 эВ (633 нм). Временное разрешение системы детектирования ФЛ 0.25 нс, период повторения импульсов лазера 100 и 400 нс, мощность лазера 0.57 мВт.

В стационарных (Constant wave (CW)) измерениях используется фотоупругий модулятор (ФУМ), который модулирует излучение  $\sigma^+/\sigma^-$  на частоте 26.61 кГц, с такой же частотой подаётся опорный сигнал на плату счета фотонов, работающую в двухканальном режиме.

В импульсных измерениях с разрешением по времени фотоупругий модулятор заменялся на прибор счета фотонов с корреляцией по времени PicoHarp-300.

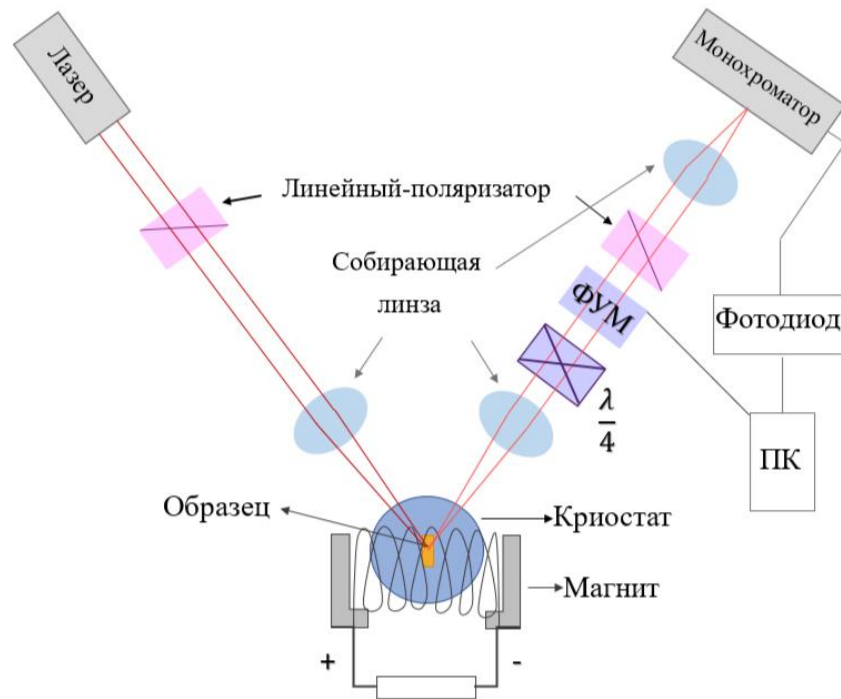


Рис. 2.5. Схема экспериментальной установки по спектроскопии поляризованной ФЛ

## 2.4 Мотивация работы

В работе [22] исследовался образец с коллоидными наноплателетами структуры ядро/оболочка  $CdSe/CdS$ . Методом спектроскопии комбинационного рассеяния света в нулевом магнитном поле была определена энергия изотропного обменного расщепления состояний светлого и темного экситона  $\Delta E_{AF} = 0.8$  мэВ [22]. Методом неупругого рассеяния с переворотом спина в магнитном поле в геометрии Фарадея при резонансном возбуждении определено значение  $g$ -фактора электрона  $g_e = 1.67$  [22].

В спектре ФЛ (рис. 2.6) состояния трионов и экситонов в силу неоднородного уширения (возбуждаем ансамбль наноплателетов) неразличимы. В низкоэнергетической части спектра может присутствовать трионный вклад [22], а высокоэнергетическая область, соответствует рекомбинации экситонных состояний, в которых может наблюдаться оптическое выстраивание.

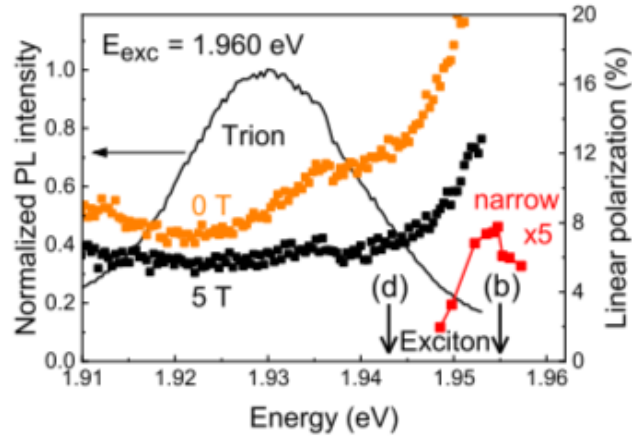


Рис. 2.6. Спектр ФЛ (черная линия) ансамбля коллоидных наноплателетов  $CdSe/CdS$  при резонансном возбуждении  $E_{exc} = 1.960$  эВ при  $T = 1.5$  К, линейная поляризация при линейно-поляризованном возбуждении в нулевом магнитном поле (оранжевые символы) и в продольном магнитном поле величиной 5 Тл (черные символы) [22]

Экситонная природа высокоэнергетической части спектра определена из температурной и магнитолевой зависимостей динамики ФЛ.

В затухании ФЛ на рисунке 2.7 выделяют две компоненты: короткоживущую и долгоживущую, – со скоростями затухания  $\Gamma_{Short}$  и  $\Gamma_{Long}$ , соответственно. Время жизни «короткой» компоненты  $\tau_A = 0.9$  нс [22], и оно определяется временем рекомбинации светлого экситона и его релаксацией в оптически запрещенное состояние со скоростью  $\gamma_0$ :

$$\tau_A = \Gamma_{Short}^{-1} = \frac{1}{\Gamma_A + \gamma_0}.$$

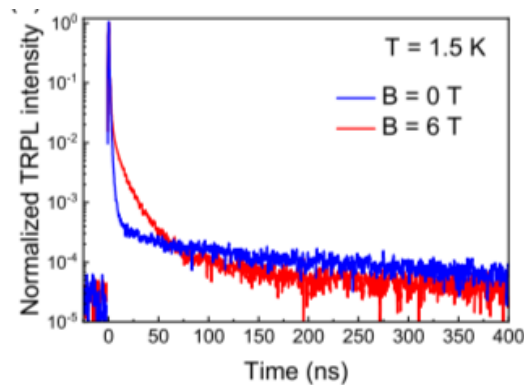


Рис. 2.7. Динамика сигнала ФЛ в нулевом магнитном поле и в поперечном магнитном поле величиной 5 Тл при  $T = 1.5$  К [22]

«Длинная» компонента в динамике ФЛ связана с рекомбинацией темного экситона, которая возможна благодаря подмешиванию светлых состояний (подробнее см. раздел 1.7), скорость затухания долгоживущей компоненты  $\Gamma_{Long} = \Gamma_F$ , а её время жизни оказывается намного больше, чем у «короткой» компоненты:  $\tau_F = \Gamma_{Long}^{-1} = 250$  нс [22].

На рисунке 2.8(а) приведена зависимость времени затухания «долгой» компоненты ФЛ ( $\Gamma_{Long}$ ) от температуры. Наблюдаемая зависимость является характерной для рекомбинационного излучения экситонов. С повышением температуры происходит перераспределение населенности экситонных состояний из-за взаимодействия с акустическими фононами, скорость таких переходов  $\gamma_{th} = \gamma_0 N_B$ , где  $N_B$  – населенность фононов (1.2). Таким образом, с ростом температуры увеличивается число подмешанных светлых состояний к темным, что ускоряет рекомбинацию темных экситонов. На энергии детектирования  $E_{det} = 1.930$  эВ ( $E_{exc} = 1.960$  эВ) скорость затухания  $\Gamma_{Long}$  от температуры не зависит, что характерно для трионов.

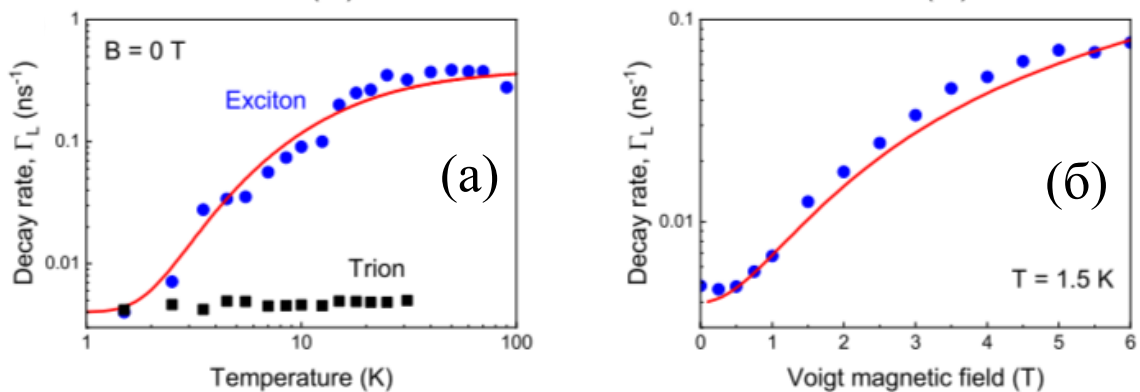


Рис. 2.8. Температурная зависимость скорости затухания экситонов (долгоживущей компоненты ФЛ) (синие символы) и, предположительно, трионов (черные символы) в нулевом магнитном поле (а); зависимость скорости затухания долгоживущей компоненты ФЛ от магнитного поля в геометрии Фойгта (б) при  $T = 1.5$  К [22]

Зависимость скорости затухания  $\Gamma_{Long}$  от магнитного поля в геометрии Фойгта приведена на рисунке 2.8(б) [22]. Скорость затухания с полем растёт, что соответствует всё более активному подмешиванию светлых состояний.

Таким образом, по анализу зависимости скорости затухания долгоживущей компоненты от температуры и поперечного магнитного поля можно заключить, что ФЛ в высокоэнергетической части спектра (рис. 2.6) соответствует излучательной рекомбинации экситонов.

В работе [22] изучалось оптическое выстраивание экситонов в коллоидных наноплателетах в продольном магнитном поле до 6 Тл. Ансамбль нанокристаллов возбуждался светом с энергией  $E_{exc} = 1.960$  эВ, а поляризация изучалась в экситонной части спектра ФЛ на энергиях детектирования 1.955 эВ и 1.943 эВ. На рисунке 2.9 приведены зависимости параметров Стокса от магнитного поля в геометрии Фарадея: оптическое выстраивание (оранжевые символы), оптическая ориентация (черные символы) и поворот плоскости линейной поляризации (зеленые символы).

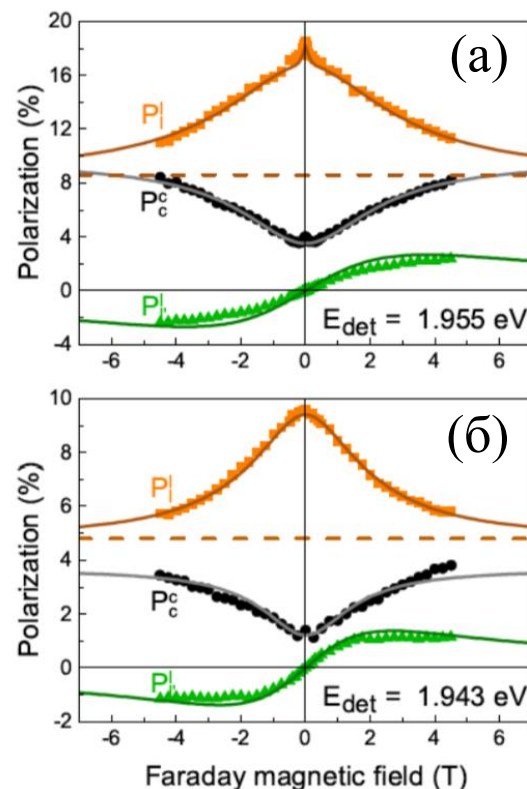


Рис. 2.9. Зависимости поляризации ФЛ ансамбля коллоидных наноплателетов от магнитного поля в геометрии Фарадея: оптическое выстраивание (оранжевые символы), оптическая ориентация (черные символы) и поворот плоскости линейной поляризации (зеленые символы) при возбуждении светом с энергией 1.960 эВ и детектировании на  $E_{det} = 1.955$  эВ (а),  $E_{det} = 1.943$  эВ (б) [22]

В оптическом выстраивании при резонансном возбуждении на  $E_{det} = 1.955$  эВ (рис. 2.8(a)) наблюдалась двухконтурная зависимость. Подавление выстраивания «широкого» контура происходит в продольном магнитном поле величиной в несколько Тл, эта зависимость связана с оптическим выстраиванием светлого экситона. Степень поляризации «узкого» контура падает в малых магнитных полях величиной десятки-сотни мТл. При детектировании ниже по энергии на  $E_{det} = 1.943$  эВ (рис. 2.8(б)) «узкий» контур в выстраивании пропадал в работе [22].

В работе [26] изучалось оптическое выстраивание экситонов в образце с коллоидными наноплателетами с разрешением по времени. Рассматривались вклады в динамику ФЛ, характеризующиеся разным временем затухания. «Короткую» компоненту, с временем затухания  $\tau^{Short} = 1.5$  нс (1.937 эВ – детектирование ниже по энергии, чем в работе [22]), связывали со вкладом светлого экситона в ФЛ, а «длинную» ( $\tau^{Long} = 160$  нс) – со вкладом тёмного состояния. В работе было оценено, что основной вклад в динамику ФЛ «короткая» компонента вносит до 5 нс после возбуждающего импульса лазера, а «длинная» преобладает после 15 нс.

Эксперименты по изучению оптического выстраивания с разрешением по времени на энергии  $E_{det} = 1.937$  эВ позволили определить, что основной вклад в динамику ФЛ «короткая» компонента вносит до 5 нс после возбуждающего импульса лазера, а «длинная» преобладает после 15 нс, были определены времена затухания компонент  $\tau^{Short} = 1.5$  нс и  $\tau^{Long} = 160$  нс [26].

Измерение кинетик сигнала ФЛ в магнитных полях в геометрии Фарадея до 6 Тл [26] показало, что степень линейной поляризации долгоживущей компоненты падает в магнитных полях до 1 Тл (зелёные символы на рис. 2.10). Подробно о методе изучения поляризации конкретной компоненты будет сказано в главе 3. В работе [26] было высказано предположение, что такая зависимость поляризации долгой компоненты от магнитного поля может быть связана с «узким» контуром подавления выстраивания (рис. 2.9(a)). Малая

ширина этого контура может определяться  $g$ -фактором и расщеплением состояний темного экситона.

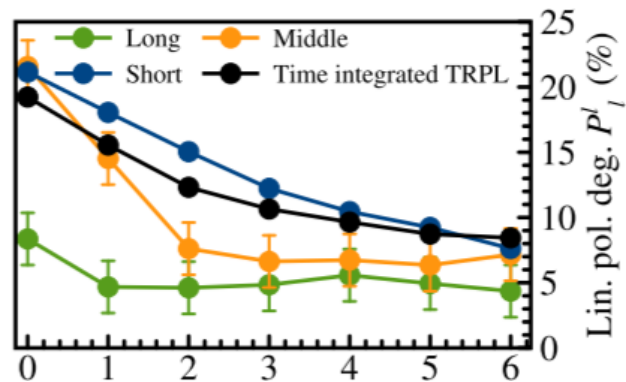


Рис. 2.10. Степень линейной поляризации ФЛ в зависимости от продольного магнитного поля при интегрировании на разных временах после задержки лазерного импульса, зеленые символы соответствуют линейной поляризации долгоживущей компоненты в динамике ФЛ [26]

Цель настоящей работы заключалась в том, чтобы подтвердить наличие эффекта оптического выстраивания темного экситона, насколько нам известно ранее данный эффект не наблюдался.

Для достижения указанной цели были поставлены следующие задачи: установить или опровергнуть связь «узкого контура» в оптическом выстраивании и долгоживущей компоненты в кинетике ФЛ, которую мы связываем с рекомбинацией темного экситона, то есть подробно исследовать динамику выстраивания в малых магнитных полях. Отметим, что, как видно по зеленым точкам на рисунке 2.10, предполагаемый эффект был измерен в двух значениях магнитного поля (0 Тл и 1 Тл) и, несомненно, нуждался в более детальном исследовании.

Также была поставлена задача проверить наличие вклада темного экситона в оптическое выстраивание на энергиях ниже лазера более чем на 5 мЭВ.

### ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

#### 3.1 Спектр фотолюминесценции коллоидных наноплателетов *CdSe/CdS*

В работе изучалась линейная поляризация ФЛ в коллоидных наноплателетах *CdSe/CdS* в стационарном режиме (constant wave (CW)) и с разрешением по времени (time-resolved photoluminescence (TRPL)) в магнитном поле в геометриях Фарадея и Фойгта при импульсном оптическом возбуждении. Оптическое выстраивание было изучено для энергий детектирования 1.946 эВ, 1.937 эВ, 1.922 эВ. На рисунке 3.1 приведен неоднородно уширенный спектр ФЛ, шириной 20 мэВ, и степень линейной поляризации, которая имеет величину около 20% по спектру и возрастает на больших энергиях ближе к лазерному возбуждению.

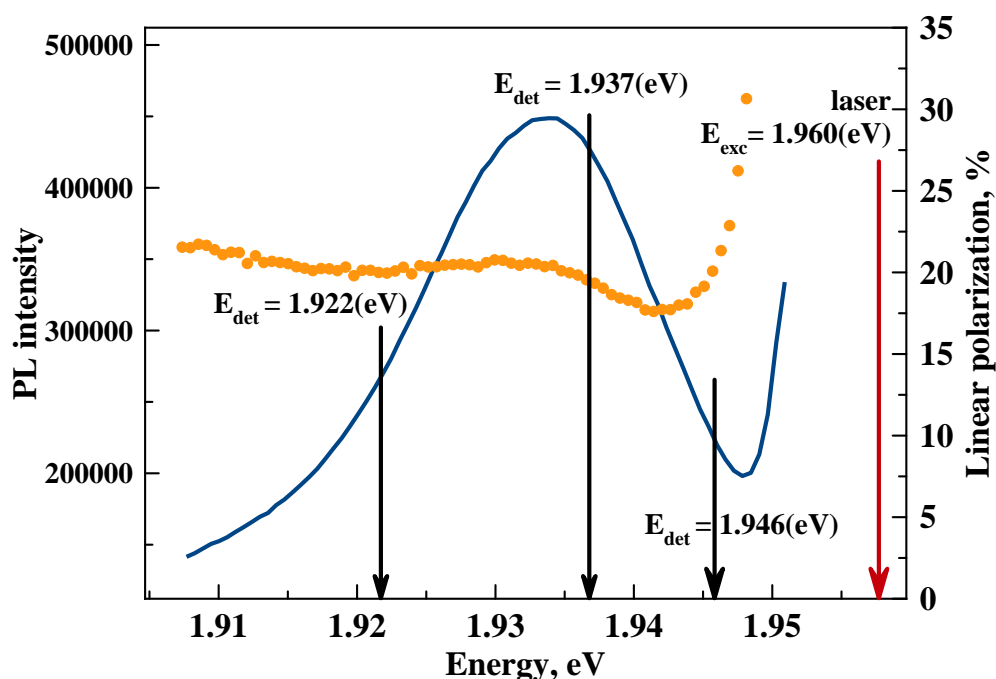


Рис. 3.1. Спектр ФЛ (синяя линия) ансамбля коллоидных наноплателетов *CdSe/CdS* и линейная поляризация (оранжевые символы) при линейно-поляризованном возбуждении  $E_{exc} = 1.960$  эВ в нулевом магнитном поле при  $T = 12$  К, указаны энергии, на которых изучалось оптическое выстраивание

### 3.2 ФЛ и оптическое выстраивание с разрешением по времени в нулевом магнитном поле

На рисунке 3.2 приведена динамика ФЛ коллоидных наноплателетов  $CdSe/CdS$  в нулевом магнитном поле для энергии детектирования 1.946 эВ, интенсивность сигнала измерялась в зависимости от задержки после лазерного импульса. Описываем сигнал ФЛ четырьмя вкладками: короткий (Short) приписываем рекомбинации светлого экситона и его релаксации в темное состояние, долгий (Long) – излучательной рекомбинации темного экситона. Природа средних (Middle1, Middle2) вкладов на данный момент до конца не ясна. На энергии детектирования  $E_{det} = 1.946$  эВ в ФЛ ещё заметен вклад рассеянного лазерного света (время затухания  $\tau^{(laser)} = 0.25$  нс), поэтому он также учтен (красная линия) при описании экспонентами.

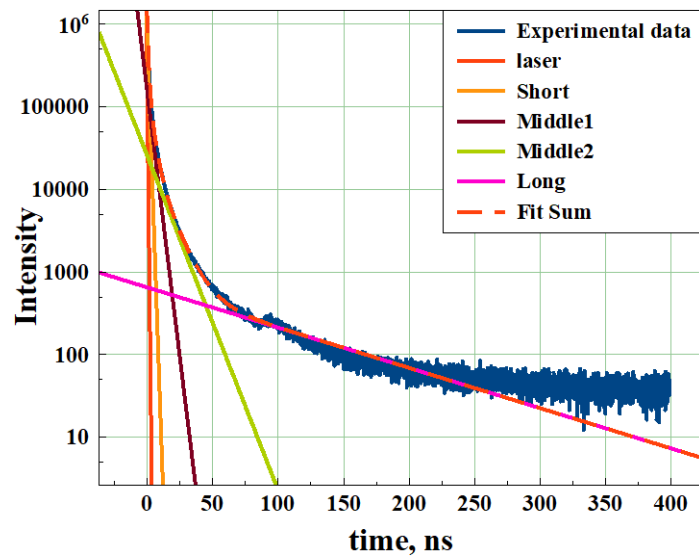


Рис. 3.2. Динамика ФЛ в нулевом магнитном поле на  $E_{det} = 1.946$  эВ при  $E_{exc} = 1.960$  эВ, описание сигнала ФЛ четырьмя экспоненциально затухающими компонентами (Short, Middle1, Middle2, Long) с учетом вклада в ФЛ рассеянного лазерного света

Зависимость интенсивности различных вкладов ФЛ от времени представляем, как:

$$I^{(i)}(t) = A^{(i)} \exp\left(-\frac{t}{\tau^{(i)}}\right), \quad (3.1)$$

где  $i$  индекс пробегает значения Sh, M1, M2, L, которые соответствуют Short, Middle1, Middle2, Long;  $A^{(i)}$  – амплитуда  $i$ -й компоненты,  $\tau^{(i)}$  – время затухания  $i$ -й компоненты.

Из аппроксимации данных на рис. выражением (3.1) определяем времена затухания каждой компоненты на  $E_{det} = 1.946$  эВ:

$$\tau^{(Sh)} = 1.05 \pm 0.01 \text{ нс}$$

$$\tau^{(M1)} = 3.36 \pm 0.40 \text{ нс}$$

$$\tau^{(M2)} = 10.71 \pm 0.24 \text{ нс}$$

$$\tau^{(L)} = 89.01 \pm 5.98 \text{ нс}$$

Кинетика ФЛ исследовалась по всему экситонному спектру, на рис. приведена зависимость времени затухания ( $\tau^{(i)}$ ) каждой компоненты от длины волны детектирования. В таблице 3.1 указаны значения  $\tau^{(i)}$  для пяти энергий детектирования: 1.946; 1.941; 1.937; 1.930; 1.922 эВ. Из графика видно, что с удалением от длины волны возбуждения времена затухания увеличиваются, особенно заметный рост у длинной компоненты ФЛ.

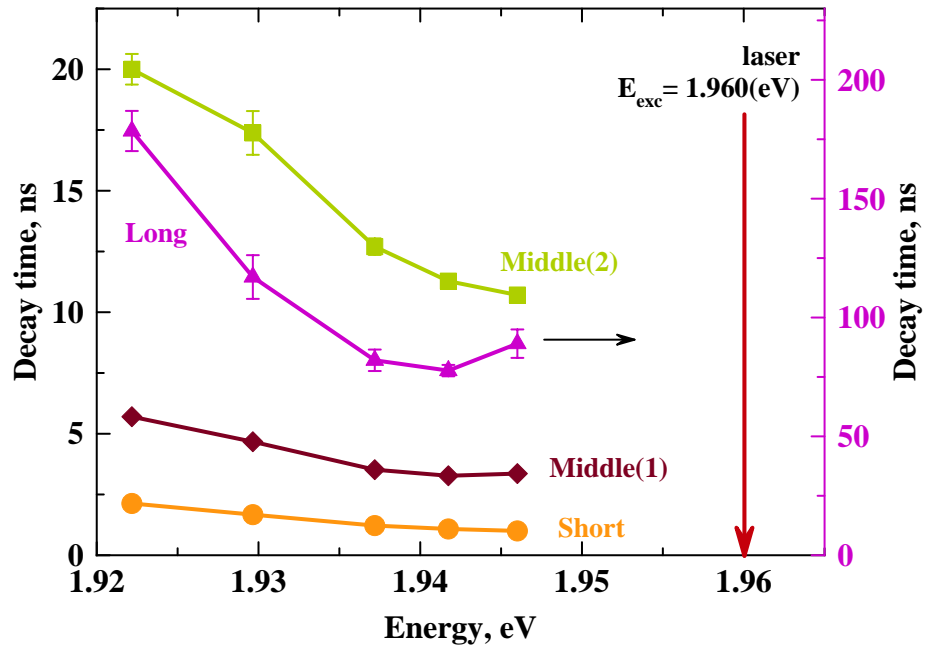


Рис. 3.3. Зависимость времени затухания компонент динамики ФЛ от энергии детектирования при  $E_{exc} = 1.960$  эВ

Энергия, эВ	$\tau^{(Short)}$ , нс	$\tau^{(Middle\_1)}$ , нс	$\tau^{(Middle\_2)}$ , нс	$\tau^{(Long)}$ , нс
1.946	$1.05 \pm 0.1$	$3.36 \pm 0.4$	$10.71 \pm 0.24$	$89.01 \pm 5.98$
1.941	$1.08 \pm 0.1$	$3.27 \pm 0.4$	$11.28 \pm 0.22$	$77.67 \pm 2.4$
1.937	$1.22 \pm 0.1$	$3.52 \pm 0.4$	$12.70 \pm 0.34$	$82.0 \pm 4.52$
1.930	$1.67 \pm 0.1$	$4.67 \pm 0.6$	$17.38 \pm 0.90$	$117.04 \pm 9.20$
1.922	$2.13 \pm 0.1$	$5.7 \pm 0.7$	$20.00 \pm 0.63$	$178.47 \pm 8.46$

Таблица 3.1. Времена затухания каждой компоненты динамики ФЛ для пяти энергии детектирования при возбуждении  $E_{exc} = 1.960$  эВ

Можно выделить относительный вклад каждой компоненты во всём временном диапазоне. На рисунке 3.4(a) приведены относительные интенсивности каждой экспоненциально затухающей компоненты полученные с использованием соотношения

$$\tilde{I}^{(i)}(t) = \frac{I^{(i)}(t)}{I^{(Sh)}(t) + I^{(M1)}(t) + I^{(M2)}(t) + I^{(L)}(t)}$$

где  $I^{(i)}(t)$  – интенсивность  $i$ -й компоненты от времени.

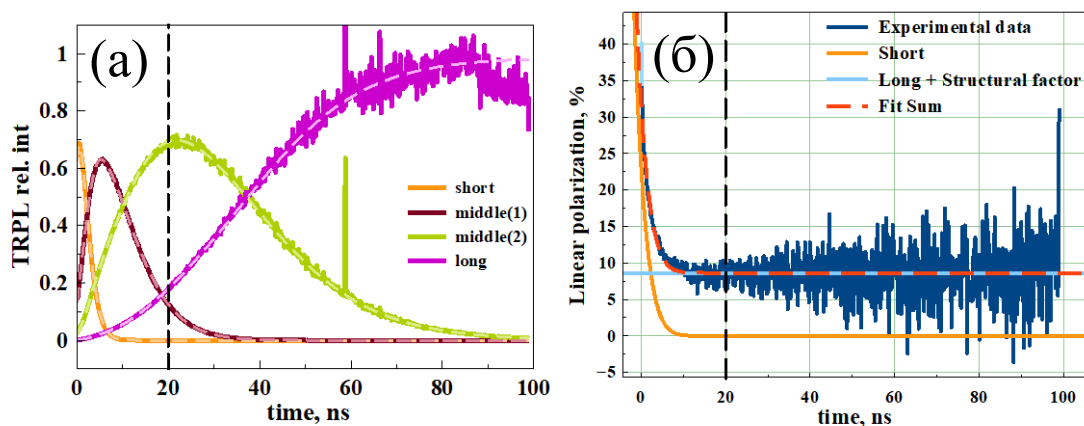


Рис. 3.4. Относительные интенсивности каждой экспоненциально затухающей компоненты (а), динамика линейной поляризации ФЛ (б) для  $E_{det} = 1.946$  эВ при  $E_{exc} = 1.960$  эВ

Считаем, что компонента Middle2, как и Long, относится к темному экситону (обоснование см. в разделе 3.3). Тогда можем сказать, что на энергии

детектирования 1.946 эВ начиная с 20 нс после лазерного импульса основной вклад в сигнал ФЛ вносит излучательная рекомбинация темного экситона.

Динамика степени линейной поляризации состоит из четырех экспоненциально затухающих вкладов и постоянного от вертикально стоящих плетелетов:

$$P_l = P_l^{(Sh)} \frac{I^{(Sh)}}{I_\Sigma} + P_l^{(M1)} \frac{I^{(M1)}}{I_\Sigma} + P_l^{(M2)} \frac{I^{(M2)}}{I_\Sigma} + P_l^{(L)} \frac{I^{(L)}}{I_\Sigma} + P_{struct}, \quad (3.2)$$

$$I_\Sigma = I^{(Sh)}(t) + I^{(M1)}(t) + I^{(M2)}(t) + I^{(L)}(t),$$

$$P_l^{(i)}(t) = P_0^{(i)} \exp\left(-\frac{t}{\tau_s^{(i)}}\right), \quad (3.3)$$

где  $P_0^{(i)}$  - амплитуда степени линейной поляризации (при  $t = 0$  нс),  $\tau_s^{(i)}$  - время спиновой релаксации,  $P_{struct}$  – структурный фактор.

Линейная поляризация от времени представляет собой быстро затухающий экситонный сигнал, поляризация быстро выходит на постоянное значение поляризации. Под структурным фактором ( $P_{struct}$ ) подразумеваем линейную поляризацию от вертикально стоящих на подложке плетелетов, которая даёт постоянный вклад в динамику оптического выстраивания (см. раздел 2.1).

Кинетика линейной поляризации ФЛ при линейно-поляризованном возбуждении в нулевом магнитном поле на  $E_{det} = 1.946$  эВ представлена на рисунке 3.4(б). Динамику степени линейной поляризации удастся описать одним экспоненциально затухающим вкладом и константой (3.2; 3.3), соответствующей поляризации долгоживущей компоненты и структурному фактору. С удалением по спектру от энергии возбуждения времена жизни каждой компоненты удлиняются (рис. 3.3 и таблица 3.1). При детектировании на  $E_{det} = 1.922$  эВ темный экситон вносит подавляющий вклад после 40 нс (рис. 3.5(а)). Форма кинетики линейной поляризации становится сложнее, вклад средней компоненты становится ярче выражен – появляется «ступенька» на временах 15-20 нс (рис. 3.5(б)). Для описания динамики поляризации одной

экспоненциально затухающей компоненты становится недостаточно, поэтому добавляем ещё один вклад в поляризацию (3.2).

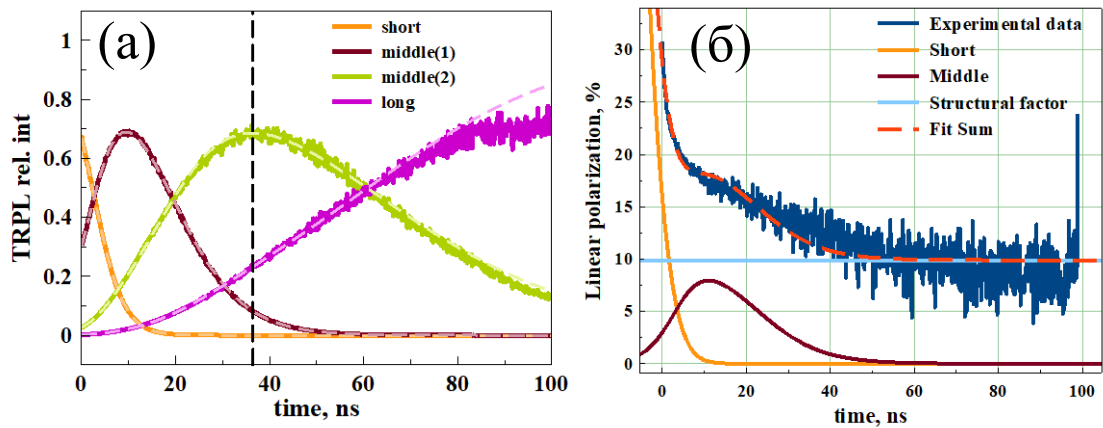


Рис. 3.5. Относительные интенсивности каждой экспоненциально затухающей компоненты (а), динамика линейной поляризации ФЛ (б) для  $E_{det} = 1.922$  эВ при  $E_{exc} = 1.960$  эВ

Время спиновой релаксации на энергии детектирования 1.946 эВ удается определить из выражения (3.3) только для быстрой компоненты:  $\tau_s^{(Sh)} = 2.93$  нс. Для долгоживущей компоненты время спиновой релаксации считаем много больше 100 нс. Полученные времена согласуются с временами из работы [2024]. При детектировании на  $E_{det} = 1.922$  эВ время спиновой релаксации быстрой компоненты  $\tau_s^{(Sh)} = 4.95$  нс. На рисунке 3.6 представлена зависимость  $\tau_s^{(Sh)}$  от энергии детектирования.

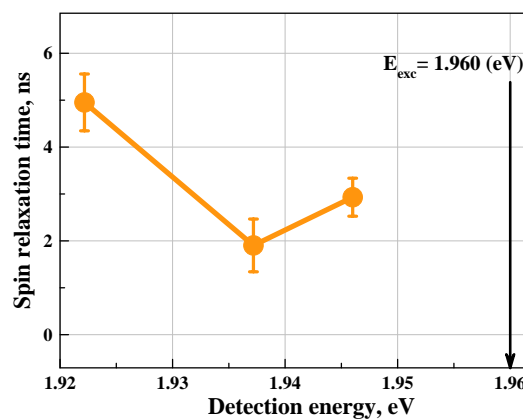


Рис. 3.6. Определенное из динамики линейной поляризации ФЛ время спиновой релаксации короткоживущей компоненты ФЛ для трех энергий детектирования при  $E_{exc} = 1.960$  эВ

### 3.3 Оптическое выстраивание с разрешением по времени в магнитном поле в геометрии Фарадея

Перед нами стояла экспериментальная задача наблюдения эффекта оптического выстраивания темного экситона. С этой целью исследовалась зависимость линейной поляризации ФЛ от магнитного поля с разрешением по времени. Интегрирование на разных временных диапазонах после лазерного импульса накачки позволяет независимо обратиться к поляризации каждой компоненты (Short, Middle1, Middle2, Long). Для получения картины оптического выстраивания темного экситона в магнитном поле сигнал ФЛ интегрировался на больших временах, когда быстрые компоненты, соответствующие рекомбинации светлого экситона, уже высветились и основной вклад вносит только долгоживущая компонента, которую приписываем излучательной рекомбинации темного экситона с подмешиванием светлых состояний. Отметим, что возбуждение ФЛ происходит преимущественно через состояния светлого экситона с последующей энергетической релаксацией в основное темное состояние.

В эксперименте измерялся сигнал ФЛ в лабораторных осях (рис. 2.3) соответствующий параметру Стокса (2.1). Кинетики линейной поляризации измерялись в магнитных полях до 400 мТл. Чтобы получить зависимость степени линейной поляризации от поля для долгоживущей компоненты ФЛ, сигнал ФЛ интегрировался на больших временах (после 20 нс) после лазерного импульса, то есть в интенсивности ФЛ, отсекался сигнал до 20 нс (для  $E_{det} = 1.946$  эВ).

На рисунке 3.7 (а, б, в) представлен эффект подавления оптического выстраивания темного экситона в продольном магнитном поле для трех энергий детектирования:  $E_{det} = 1.946$  эВ; 1.937 эВ; 1.922 эВ. Зависимости получены в результате интегрирования по времени и описаны контуром Лоренца. В магнитных полях больше 200 мТл поляризация выходит на постоянное значение, которое определяется линейной поляризацией от вертикально стоящих на подложке плателетов (структурный фактор), такая линейная

поляризация зависит только от ориентации нанокристаллов и в магнитном поле не разрушается. На левом краю экситонного спектра (рис. 3.7(в))  $E_{det} = 1.922$  эВ узкий контур темного экситона не получается аккуратно выделить интегрированием от 40 нс.

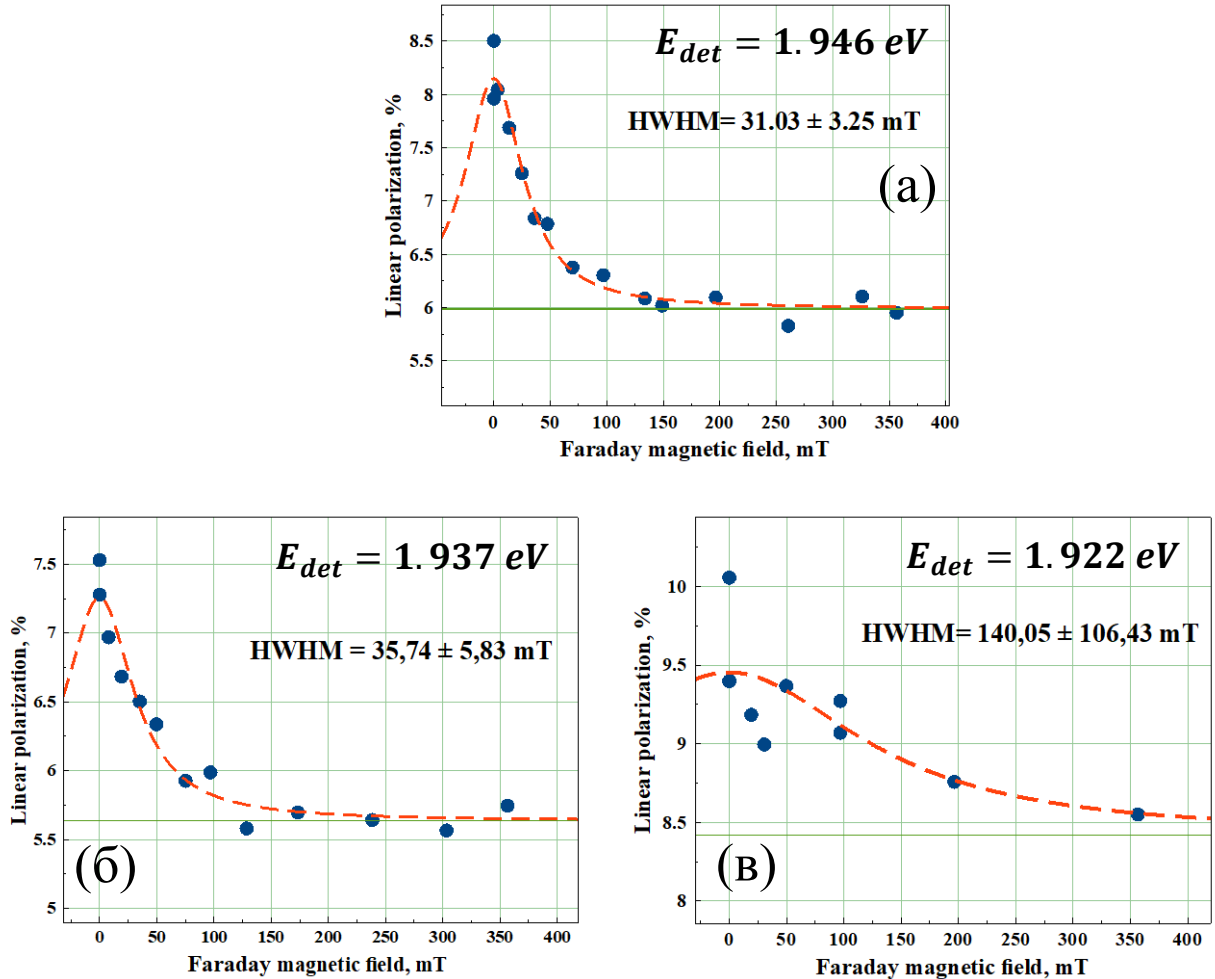


Рис. 3.7. Зависимости степени линейной поляризации ФЛ от магнитного поля в геометрии Фарадея, полученные интегрированием на больших временах задержки после лазерного импульса, на энергиях детектирования

$E_{det} = 1.946$  эВ (а),  $1.937$  эВ (б),  $1.922$  эВ (в) при  $E_{exc} = 1.960$  эВ; синие круги – экспериментальные данные, красная штриховая линия – описание функцией Лоренца, параметр полуширины на полувысоте (HWHM) приведен для каждой энергии детектирования

В разделе 3.2 было оговорено, что к вкладу темного экситона относим не только компоненту Long, но и Middle2 (рис. 3.4(а) и 3.5(а)). На рисунке 3.8 приведено подавление оптического выстраивания темного экситона для  $E_{det} = 1.946$  эВ при интегрировании динамики ФЛ на временах от 65 нс после

лазерного импульса, когда относительный вес  $\left(\frac{I^{(L)}}{I_{\Sigma}}\right)$  компоненты Long близок к единице, то есть вносит подавляющий вклад в сигнал. Из описания функцией Лоренца (красная штрихованная линия на рис. 3.8) экспериментальных данных (синие круги на рис. 3.8) определили параметр полуширины на полувысоте (HWHM), соответствующий магнитному полю, в котором происходит подавление оптического выстраивания темного экситона. Сравним параметр HWHM для одной энергии детектирования ( $E_{det} = 1.946$  эВ), но для интегрирования на разных временах задержки после лазерного импульса (рис. 3.7(a) и 3.8). Значения параметра HWHM близки, но при интегрировании после 65 нс остается меньше сигнала и наблюдается большой разброс данных, параметры контура подавления выстраивания определяются менее точно, чем при интегрировании динамики ФЛ после 20 нс (рис. 3.7(a)). Поскольку при интегрировании двух компонент сигнала ФЛ наблюдается «узкий» контур подавления оптического выстраивания в продольном магнитном поле, сопоставимый с интегральной зависимостью степени линейной поляризации от магнитного поля для компоненты Long, считаем, что к рекомбинационному излучению темного экситона относятся вклады Long и Middle2.

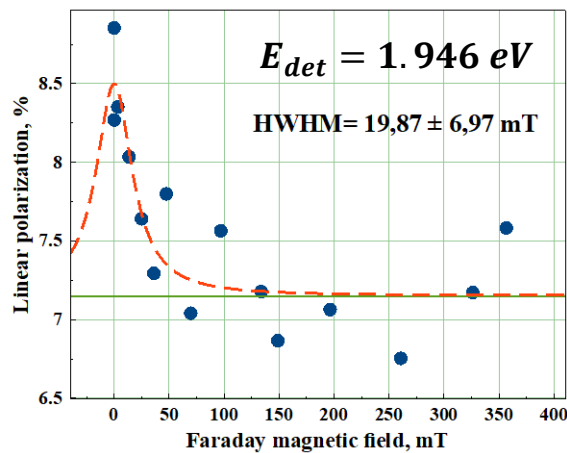


Рис. 3.8. Зависимость степени линейной поляризации ФЛ от магнитного поля в геометрии Фарадея, полученная интегрированием после 65 нс после лазерного импульса, для энергии детектирования  $E_{det} = 1.946$  эВ при  $E_{exc} = 1.960$  эВ; синие круги – экспериментальные данные, красная штриховая линия – описание функцией Лоренца, параметр полуширины на полувысоте (HWHM) приведен для каждой энергии детектирования

### 3.4 Оптическое выстраивание в магнитном поле в геометрии Фарадея в CW режиме

При измерении интегральной по времени ФЛ наблюдается сигнал от всех компонент: Short, Middle1, Middle2, Long, что может усложнять вид поляризационных зависимостей ФЛ в магнитном поле и усложнять их интерпретацию.

В работе [22] в оптическом выстраивании в магнитном поле в геометрии Фарадея в стационарном режиме (CW) наблюдалась двухконтурная зависимость – на фоне широкого контура, полушириной в несколько Тл, наблюдался узкий контур полушириной менее 0.1 Тл [22]. Настоящая работа направлена на подробное изучение этого контура, который мы приписываем спиновой динамике темного экситона. На рисунке 3.9 представлено подавление оптического выстраивания в стационарном режиме на двух энергиях детектирования:  $E_{det} = 1.946$  эВ (а),  $1.937$  эВ (б). Наблюдаемые зависимости во многом повторяют результаты из работы [22]. Видим, что получившаяся зависимость раскладывается на два контура.

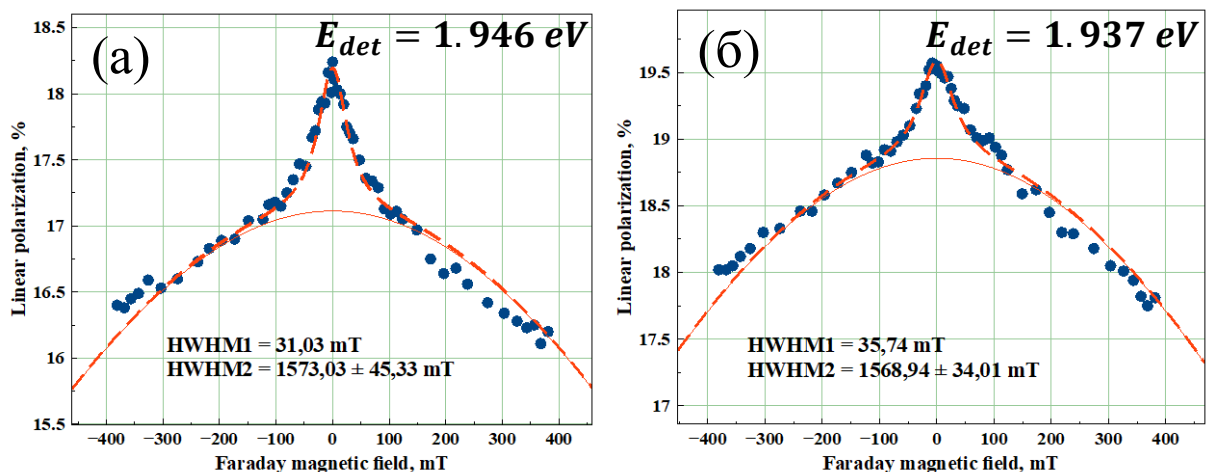


Рис. 3.9. Подавление оптического выстраивания магнитным полем в геометрии Фарадея в стационарном (CW) режиме измерения для энергий детектирования  $E_{det} = 1.946$  эВ (а),  $1.937$  эВ (б) при возбуждении на  $E_{exc} = 1.960$  эВ; синие круги – экспериментальные данные, красная штриховая линия – описание двумя функциями Лоренца, параметры полуширин на полувысоте (HWHM) приведены для каждой энергии детектирования

Двухконтурная зависимость линейной поляризации от продольного магнитного поля была описана двумя функциями Лоренца. Для «узкого» контура в качестве параметра полуширины на полувысоте (HWHM) подставили значение, полученное из динамики линейной поляризации долгоживущей компоненты (рис. 3.7(а), (б)). Экспериментальные данные хорошо описались функциями Лоренца, полуширина широкого контура около 1.5 Тл, что по порядку величины соответствует результатам из статьи [22].

В статье [22] в CW сигнале оптического выстраивания на энергии  $E_{det} = 1.955$  эВ (при  $E_{exc} = 1.960$  эВ) наблюдалась двухконтурная зависимость, на энергиях ниже возбуждения более, чем на 5 мэВ ( $E_{det} = 1.943$  эВ), узкий контур темного экситона пропал. В настоящей работе мы наблюдаем двухконтурную зависимость в выстраивании в магнитном поле в геометрии Фарадея на энергии детектирования  $E_{det} = 1.946$  эВ и  $E_{det} = 1.937$  эВ, что ниже от энергии возбуждения на 14 мэВ и на 23 мэВ (рис. 3.9(а), (б)). Полученные экспериментальные результаты свидетельствуют о наличии спиновой динамики темного экситона, в том числе на энергии ниже возбуждения более чем на 5 мэВ.

На энергии ниже возбуждения на 38 мэВ ( $E_{det} = 1.922$  эВ) в стационарном режиме измерения «узкий» контур подавления оптического выстраивания в продольном магнитном поле выражен слабо (рис. 3.10). На рисунке приведены экспериментальные данные (синие круги), описанные двумя функциями Лоренца (красная штриховая линия). Параметр полуширины «узкого» контура фиксирован, он определен из выстраивания «долгой» компоненты кинетики ФЛ, которое получено интегрированием от 40 нс (рис. 3.7(в)). В полях меньше 10 мТл наблюдается уменьшение поляризации, которое не учитывается в описании двумя функциями Лоренца.

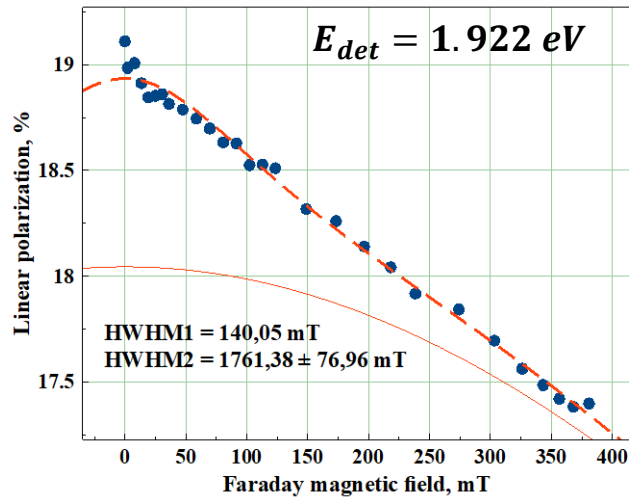


Рис. 3.10. Подавление оптического выстраивания магнитным полем в геометрии Фарадея в стационарном (CW) режиме измерения для энергии детектирования  $E_{det} = 1.922$  эВ при возбуждении на  $E_{exc} = 1.960$  эВ; синие круги – экспериментальные данные, красная штриховая линия – описание двумя функциями Лоренца, приведены параметры полуширин на полувысоте (HWHM)

### 3.5 Оптическое выстраивание с разрешением по времени в магнитном поле в геометрии Фойгта

Оптическое выстраивание экспериментально исследовалось в зависимости от поперечного направлению распространения света магнитного поля ( $\mathbf{k} || \mathbf{B} \perp z$ ), на трех энергиях детектирования (1.946 эВ, 1.937 эВ, 1.922 эВ) (рис. 3.11(а, б, в)). Динамику ФЛ интегрировали на больших временах для выделения сигнала только от долгой компоненты. В геометрии Фойгта (как и геометрии Фарадея) наблюдается «узкий» контур выстраивания от магнитного поля, подобный результат не ожидался, вследствие большой величины изотропного обменного расщепления  $\Delta E_{AF} = 0.8$  мэВ [22] (подробнее см. в разделе 4.2).

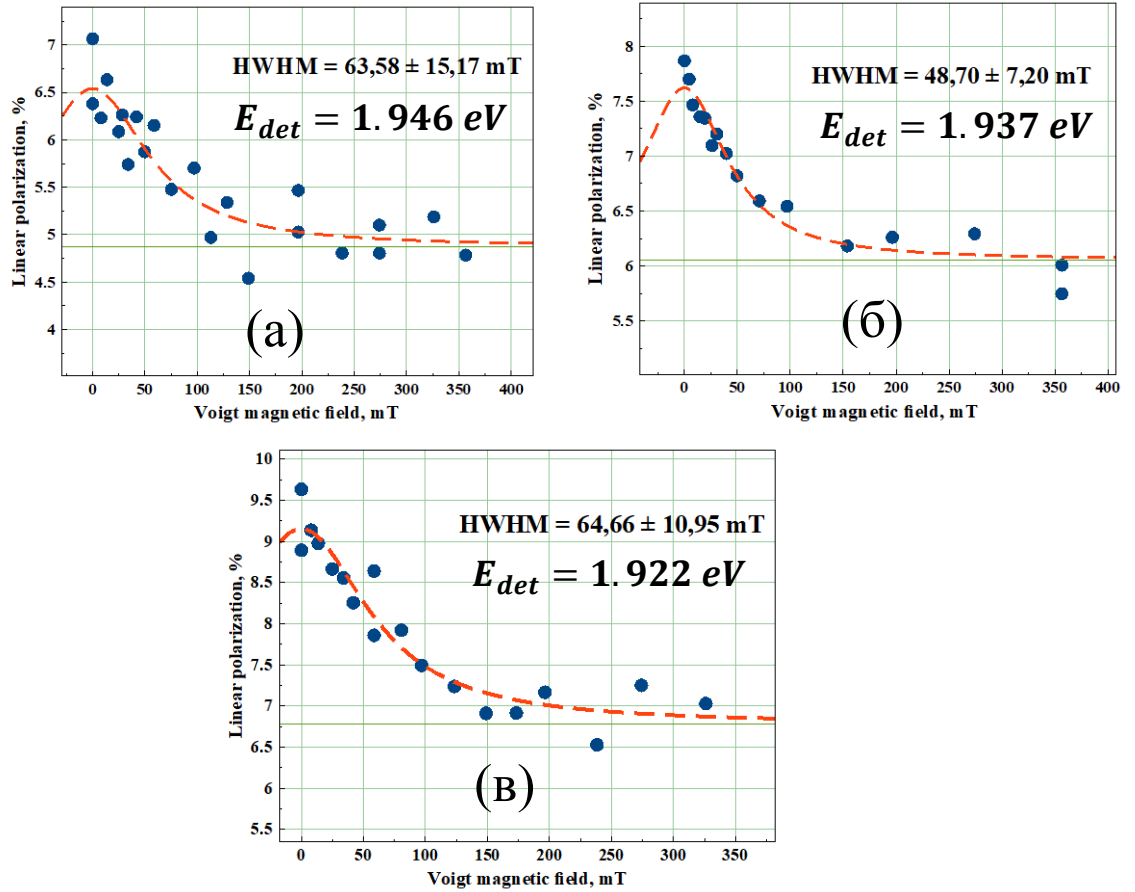


Рис. 3.11. Зависимости степени линейной поляризации ФЛ от магнитного поля в геометрии Фойгта, полученные интегрированием на больших временах задержки после лазерного импульса, для энергий детектирования  $E_{det} = 1.946 \text{ эВ}$  (а),  $1.937 \text{ эВ}$  (б),  $1.922 \text{ эВ}$  (в) при  $E_{exc} = 1.960 \text{ эВ}$ ; синие круги – экспериментальные данные, красная штриховая линия – описание функцией Лоренца, параметр полуширины на полувысоте (HWHM) приведен для каждой энергии детектирования

Полуширины контуров выстраивания долгоживущего вклада в ФЛ в магнитном поле в геометрии Фойгта оказываются шире, чем в геометрии Фарадея, для  $E_{det} = 1.946 \text{ эВ}$  изменение в два раза (рис. 3.7(а) и 3.11(а)). В эксперименте в геометрии Фойгта «узкий» контур выстраивания удастся выделить интегрированием на больших временах задержки после лазерного импульса (интегрирование от 40 нс) на энергии ниже возбуждения на 38 мэВ ( $E_{det} = 1.922 \text{ эВ}$ ) (рис. 3.11(в)).

Степень линейной поляризации в поперечном магнитном поле изучалась также в осях, повернутых относительно направления магнитного поля на 45 градусов ( $x'/y'$ ), что соответствует параметру Стокса (2.2).

На рисунке 3.12 приведено оптическое выстраивание «долгой» компоненты динамики ФЛ в магнитном поле в геометрии Фойгта на энергии детектирования  $E_{det} = 1.922$  эВ. Полуширины контуров выстраивания для детектирования в прямых ( $x/y$ ) и повернутых ( $x'/y'$ ) осях совпадают (магнитное поле направлено по оси  $x$ ).

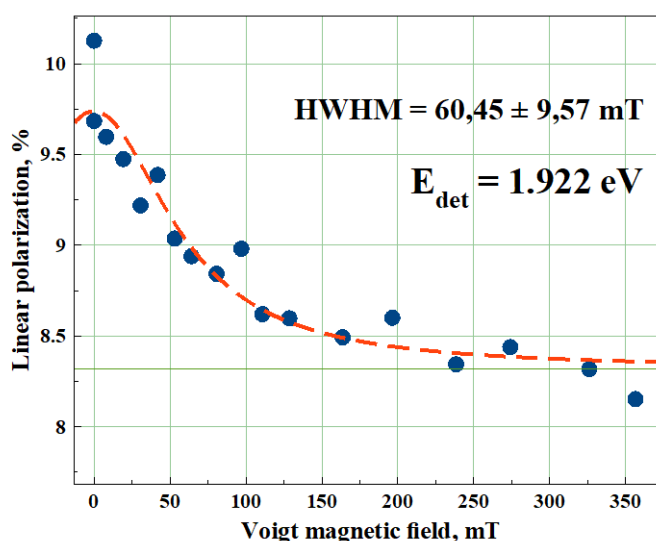


Рис. 3.12. Зависимость степени линейной поляризации ФЛ от магнитного поля в геометрии Фойгта в осях под 45 градусов ( $x'/y'$ ) к направлению магнитного поля, зависимость получена интегрированием на больших временах задержки после лазерного импульса, для энергии детектирования  $E_{det} = 1.922$  эВ (в) при  $E_{exc} = 1.960$  эВ; синие круги – экспериментальные данные, красная штриховая линия – описание функцией Лоренца, приведен параметр полуширины на полувысоте (HWHM)

### 3.6 Оптическое выстраивание в магнитном поле в геометрии Фойгта в CW режиме

В интегральном по времени сигнале в магнитном поле в геометрии Фойгта наблюдается двухконтурная зависимость линейной поляризации ФЛ, на рисунке 3.13(а, б) приведены зависимости для двух энергий детектирования  $E_{det} = 1.946$  эВ (а) и  $E_{det} = 1.922$  эВ (б). Экспериментальные данные (синие круги) хорошо описываются двумя функциями Лоренца, параметр полуширины

«узкого» контура фиксирован, определен из динамики выстраивания долгой компоненты сигнала ФЛ (рис. 3.11(а, в)). На энергии детектирования  $E_{det} = 1.922$  эВ (рис. 3.13(б)) «узкий» контур становится мало заметен, его амплитуда заметно уменьшается.

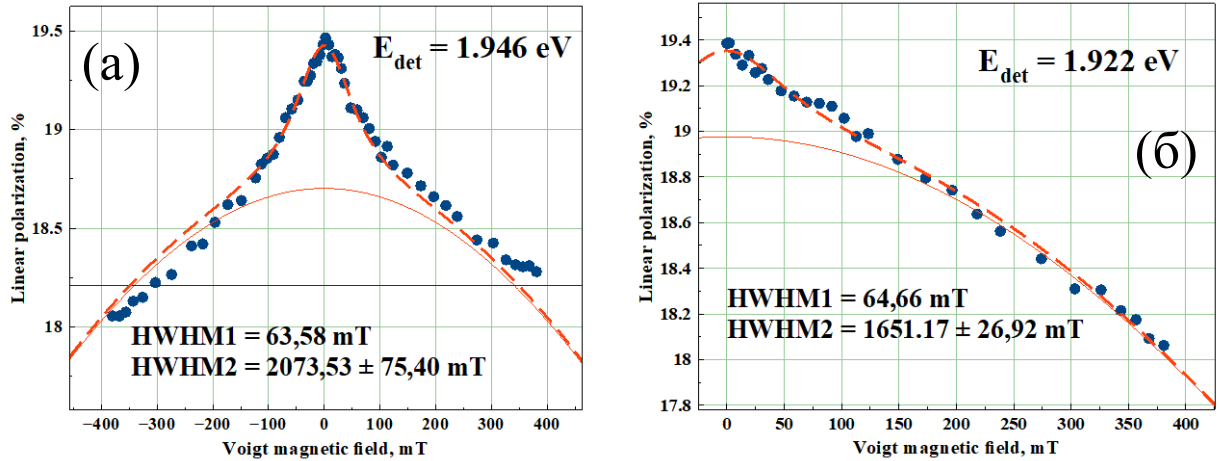


Рис. 3.13. Зависимость степени линейной поляризации от магнитного поля в геометрии Фойгта в стационарном (CW) режиме измерения для энергий детектирования  $E_{det} = 1.946$  эВ (а), 1.922 эВ (б) при возбуждении на  $E_{exc} = 1.960$  эВ; синие круги – экспериментальные данные, красная штриховая линия – описание двумя функциями Лоренца, параметры полуширин на полувысоте (HWHM) приведены для каждой энергии детектирования

## ГЛАВА 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### 4.1 Модель оптического выстраивания темного экситона в коллоидных накоплателетах *CdSe/CdS*

#### 4.1.1 Радиационная накачка оптически запрещенного экситонного состояния

Рассмотрим теоретическую модель активации рекомбинационного поляризованного излучения темного экситона.

Линейно-поляризованный свет возбуждает линейные состояния экситона и, если за время жизни экситона когерентность состояний сохраняется, то наблюдается эффект оптического выстраивания. На рисунке 4.1 приведена схема состояний темного экситона, и их поведение в магнитном поле в геометрии Фарадея. Вырождение состояний с моментом  $J_z = \pm 2$  снимается изотропной компонентой обменного взаимодействия без приложения внешнего поля, и происходит расщепление на диполи  $|FX\rangle$  и  $|FY\rangle$ , ориентированные вдоль двух неэквивалентных направлений. Энергия между дипольными состояниями темного экситона около десятка мкэВ (см. раздел 4.2). Сохранение эффекта оптического выстраивания при энергетической релаксации от светлого экситона к темному является нетривиальным эффектом.

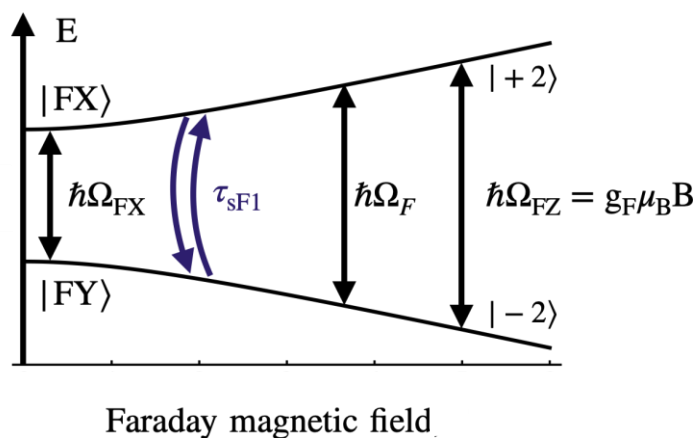


Рис. 4.1. Расщепление тонкой структуры темного экситона магнитным полем в геометрии Фарадея

Между состояниями темного экситона наблюдается спиновая релаксация, скорость которой определяется как  $\frac{1}{\tau_{SF}}$ , расщепление экситонных состояний в магнитном поле  $B_z$  характеризуется частотой

$$\Omega_F^2 = \Omega_{FX}^2 + \Omega_{FZ}^2,$$

где  $\Omega_{FX}$  – расщепление между линейными состояниями темного экситона  $|FX\rangle$  и  $|FY\rangle$ ;  $\Omega_{FZ}$  – зеемановское расщепление на циркулярные состояния под действием внешнего магнитного поля, направленного вдоль волнового вектора возбуждающего света – оси  $Z$  (геометрия Фарадея).

Расщепление состояний светлого экситона в нулевом магнитном поле происходит за счет дальнедействующего анизотропного обменного взаимодействия. Расщепление темного экситона имеет иную природу. Обменное взаимодействие электрона и дырки в темном экситоне является короткодействующим возмущением. Рассматриваемые коллоидные наноплателеты обладают кубической симметрией решетки, следовательно, возмущение, которое расщепляет состояния  $|\pm 2\rangle$ , кубически изотропно – «короткодействующий кубический обмен» по полному угловому моменту дырки:

$$V_{exch} = C(\sigma_x M_x^3 + \sigma_y M_y^3),$$

где  $C$  – константа взаимодействия,  $\sigma$  – матрицы Паули,  $M$  – полный угловой момент дырки.

За счёт локализации электронов и дырок в нанокристалле короткодействующее обменное взаимодействие усиливается, что приводит к росту расщепления  $\Omega_{FX}$ .

Расщепление между состояниями светлого и темного экситона  $\Delta E_{AF} = 0.8$  мэВ [22]. В сравнении с расщеплениями каждого дуплета в отдельности (единицы мкэВ – см. раздел 4.2 и [22]) это большая величина, поэтому для описания механизма активации рекомбинационного излучения темного экситона будем использовать псевдоспины.

Рассмотрим модель, в которой светлomu и темному экситону сопоставляются состояния псевдоспина  $|+\frac{1}{2}\rangle$  и  $|-\frac{1}{2}\rangle$ , соответственно. Считаем, что в плоскости наноплателета действует эффективное поле, природа которого может быть связана с анизотропией спинов оборванных связей на поверхности плателета. Отметим, что темный экситон напрямую светом не возбуждается, то есть угловой момент фотона ему передаться не может, так как такое состояние является оптически запрещенным. Однако посредством эффективного поля может осуществляться передача псевдоспина от светлого экситона к темному, что эквивалентно его накачке:

$$S_{F\alpha}^0 = G_{\alpha\beta}(\varphi)S_{A\beta},$$

где  $\alpha, \beta = X, Y, Z$  – оси плателета;  $\varphi$  – угол между направлением эффективного поля и осью  $X$  плателета (рис. 4.3);  $S_{F\alpha}^0$  – псевдоспин темного экситона в условиях спиновой накачки;  $S_{A\beta}$  – псевдоспин, характеризующий светлое состояние экситона.

Передача псевдоспина происходит через тензор связи  $G_{\alpha\beta}(\varphi)$ , который записывается как:

$$\hat{G}(\varphi) = \begin{pmatrix} \cos(2\varphi) & -\sin(2\varphi) & 0 \\ \sin(2\varphi) & \cos(2\varphi) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Компоненты псевдоспина темного экситона в условиях спиновой накачки:

$$S_{FX}^0 = S_{AX} \cos(2\varphi) - S_{AY} \sin(2\varphi)$$

$$S_{FY}^0 = S_{AX} \sin(2\varphi) + S_{AY} \cos(2\varphi)$$

$$S_{FZ}^0 = S_{AZ}$$

В эффективном магнитном поле в плоскости плателета псевдоспин прецессирует с частотой:

$$\boldsymbol{\Omega}_F = (\Omega_{FX}, 0, \Omega_{FZ}).$$

Рассматриваем псевдоспин как сумму компонент (рис. 4.2):

$$\mathbf{S}_F = \mathbf{S}_{F1} + \mathbf{S}_{F2},$$

где  $\mathbf{S}_{F1}$  – компонента псевдоспина вдоль эффективного поля,  $\mathbf{S}_{F2}$  – поперечная полю компонента.

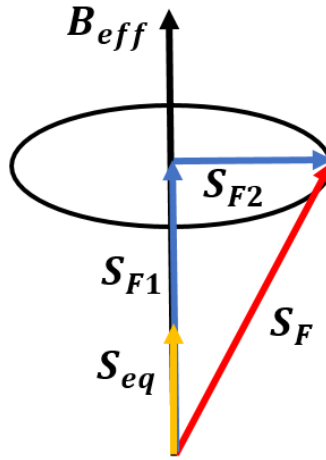


Рис. 4.2. Схема прецессии псевдоспина в эффективном магнитном поле с частотой  $\Omega_F$

Считаем время спиновой релаксации поперечной компоненты псевдоспина темного экситона ( $\tau_{SF2}$ ) меньше разрешающей способности приборов ( $\tau_{SF2} < 0.3$  нс), спин быстро выстраивается вдоль поля, в эксперименте наблюдаем спиновую релаксацию продольной компоненты ( $\tau_{SF1}$ ).

Компоненты псевдоспина для ансамбля наноплателетов с учетом населенности светлого ( $N_A$ ) и темного ( $N_F$ ) состояний:

$$\mathbf{s}_F = \mathbf{S}_F N_F; \mathbf{s}_A = \mathbf{S}_A N_A.$$

Уравнение Блоха для псевдоспина темного экситона:

$$\frac{d\mathbf{s}_F}{dt} + \mathbf{s}_F \times \Omega_F = \gamma_0 \hat{G} \mathbf{s}_A - \frac{\mathbf{s}_F}{\tau_F} - \frac{\mathbf{s}_{F1} - \mathbf{s}_F^{eq}}{\tau_{SF1}} - \frac{\mathbf{s}_{F2}}{\tau_{SF2}},$$

где член  $\gamma_0 \hat{G} \mathbf{s}_A$  отвечает за накачку темного экситона через передачу псевдоспина от светлого,  $\gamma_0$  – скорость релаксации из светлого состояния в темное,  $\mathbf{s}_F^{eq}$  – равновесный псевдоспин,  $\tau_{SF1}$  – время спиновой релаксации продольного псевдоспина темного экситона,  $\tau_F$  – время жизни темного экситона,  $\tau_{SF2}$  – время спиновой релаксации поперечной компоненты псевдоспина темного экситона.

В результате решения уравнения Блоха получаем выражения для компонент псевдоспина темного экситона. Таким образом, накачка темного экситона происходит за счёт передачи псевдоспина от светлого экситона через взаимодействие с эффективным магнитным полем в плоскости плателета.

#### 4.1.2 Поляризованное рекомбинационное излучение темного экситона

За поляризацию темного экситона отвечает тот же механизм, что и за активацию его излучения. За счет подмешивания, то есть передачи псевдоспина, светлого состояния наблюдается поляризация темного экситона:

$$P_{\gamma F} = 2G_{\beta\gamma}(\varphi')S_{F\beta} ,$$

где  $\gamma = L, L', C$  – поляризация линейная в главных осях, в осях под 45 градусов и циркулярная, соответственно;  $\varphi'$  – угол между направлением эффективного поля и осью  $X$  плателета;  $S_{F\beta}$  – псевдоспин темного экситона.

Для наблюдения выстраивания необходимо долгоживущее направление эффективного магнитного поля, которое связывает светлое и темное состояния. То есть угол  $\varphi$  между направлением эффективного поля и осью  $X$  плателета (рис. 4.3) должен сохраняться за время жизни темного экситона. Если направление поля будет меняться ( $\varphi \neq \varphi'$ ) на временах  $\tau_L \sim 100$  нс (рис. 4.3), то при усреднении по ансамблю плателетов поляризация будет нулевая, однако в эксперименте выстраивание темного экситона наблюдается.

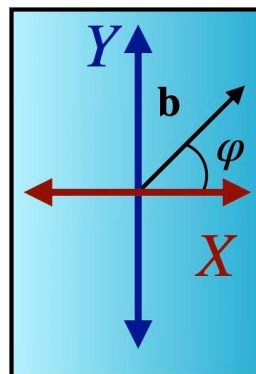


Рис. 4.3. Схематичное изображение ориентации эффективного магнитного поля (**b**) в плоскости наноплателета с собственными осями (X, Y)

Усреднение по углу  $\varphi$  ( $\varphi = \varphi'$  на временах  $\sim 100$  нс), отвечающему за ориентацию встроенного поля в плателете, и углу  $\alpha$ , характеризующему ансамбль наноплателетов на подложке, даёт выражение для оптического выстраивания темных экситонов:

$$P_{lF}^l = \frac{P_0^l T_{A1}}{4 \tau_A} \frac{\Omega_{FX}^2}{\Omega_F^2} e^{-t/\tau_{sF1}}, \quad (4.1)$$

где  $P_0^l$  – линейная поляризация возбуждающего света;  $T_{A1}$  – время жизни спина продольной компоненты светлого экситона;  $\tau_A$  – время жизни светлого экситона, соответствующее определенному из эксперимента времени затухания короткоживущей компоненты ( $\tau_{sh} \sim 1.5 - 2$  нс); выражение (4.1) справедливо на больших временах  $t \gg \tau_A$ .

Экспериментальные данные степени линейной поляризации на больших временах задержки после лазерного импульса описывали выражением:

$$P_{l,L}^l(t) = P_{0,L}^l \exp\left(-\frac{t}{\tau_{s,L}}\right).$$

Интегрирование интенсивностей от нуля до бесконечности даёт отношение времен жизни спина и темного экситона:

$$\frac{\int e^{-t/\tau_{sF1}} e^{-t/\tau_F} dt}{\int e^{-t/\tau_F} dt} = \frac{T_{F1}}{\tau_F}.$$

Время жизни спина темного экситона ( $T_{F1}$ ) определяется как:

$$\frac{1}{T_{F1}} = \frac{1}{\tau_F} + \frac{1}{\tau_{sF1}}.$$

Таким образом, выражение для оптического выстраивания темных экситонов (4.1) после интегрирования по времени преобразуется в формулу

$$P_{lF}^l = \frac{P_0^l T_{A1}}{4 \tau_A} \frac{\Omega_{FX}^2}{\Omega_F^2} \frac{T_{F1}}{\tau_F}. \quad (4.2)$$

## 4.2 Обсуждение экспериментальных результатов по изучению подавления оптического выстраивания темного экситона в магнитном поле

В настоящей работе экспериментально наблюдали необычный эффект оптического выстраивания темных экситонов, который подавляется в магнитном поле в геометрии Фарадея величиной до 100 мТл (см. главу 3). В работе [22] методом спектроскопии комбинационного рассеяния света с переворотом спина в магнитном поле в геометрии Фарадея вычислен продольный (вдоль оси  $z$ )  $g$ -фактор электрона, который является изотропным,  $g_e = 1.67$ , продольный  $g$ -фактор темного экситона  $g_F = 3.40 \pm 0,05$ . Выражением (4.2) описаны экспериментальные результаты (см. разделы 3.3 и 3.5), и из (4.2) определяем расщепление  $\Omega_{FX}$ :

$$\Omega_{FX} = \frac{\mu_B g_F B_{1/2}}{\hbar},$$

где  $B_{1/2}$  – характерное поле, в котором происходит подавление оптического выстраивания темного экситона,  $B_{1/2} = HWHM$  – определяем из эксперимента (см. разделы 3.3 и 3.5);  $\hbar$  – постоянная Планка.

Обменное расщепление состояний темного экситона в магнитном поле в геометрии Фарадея для трех энергий детектирования:

$$\hbar\Omega_{FX} = 6.11 \text{ мкЭВ для } E_{det} = 1.946 \text{ эВ}$$

$$\hbar\Omega_{FX} = 7.03 \text{ мкЭВ для } E_{det} = 1.937 \text{ эВ}$$

$$\hbar\Omega_{FX} = 27.56 \text{ мкЭВ для } E_{det} = 1.922 \text{ эВ}$$

В работе [35] оценены расщепления оптически активных и неактивных состояний в эпитаксиальных квантовых точках  $InP/InGaP$ . Расщепление светлого экситона  $\delta_1 = \hbar\Omega_X = 100 \text{ мкЭВ}$  при  $g$ -факторах  $g_{e\parallel} = 1.6$  и  $g_{h\parallel} = 2.9$  электрона и дырки, соответственно. Для темного экситона расщепление оказалось на два порядка меньше  $\delta_2 = \hbar\Omega_{FX} = 2.1 \text{ мкЭВ}$  [35]. Расщепления спиновых состояний светлого [22] и темного экситона для коллоидных наноплателетов  $CdSe/CdS$  по порядку величины совпадают (мкЭВ [22]).

Ранее выстраивание темного экситона на энергиях ниже возбуждения более, чем на 5 мэВ, не наблюдалось в коллоидных наноплателетах  $CdSe/CdS$ . В работе [22] было выдвинуто предположение, что эффект оптического выстраивания темного экситона имеет резонансный характер. В настоящей работе представлены экспериментальные результаты для трех энергий детектирования 1.946 эВ, 1.937 эВ, 1.922 эВ. На рисунке 4.4 приведено сравнение изменения по спектру параметров «узкого» контура подавления оптического выстраивания темного экситона в магнитном поле до 400 мТл в геометрии Фарадея. Видим, что с удалением от энергии возбуждения амплитуда контура уменьшается (красные ромбы), а его полуширина (HWHM) растёт (синие круги). Амплитуда контура в CW измерениях (зеленые квадраты) оказывается меньше, чем при интегрировании на больших временах (красные ромбы). Это может быть связано с тем, что интегрирование на больших временах дает возможность выделить чистый вклад долгоживущей компоненты, «отрезая» остальные, а в CW наблюдаем линейную поляризацию от всех компонент люминесценции.

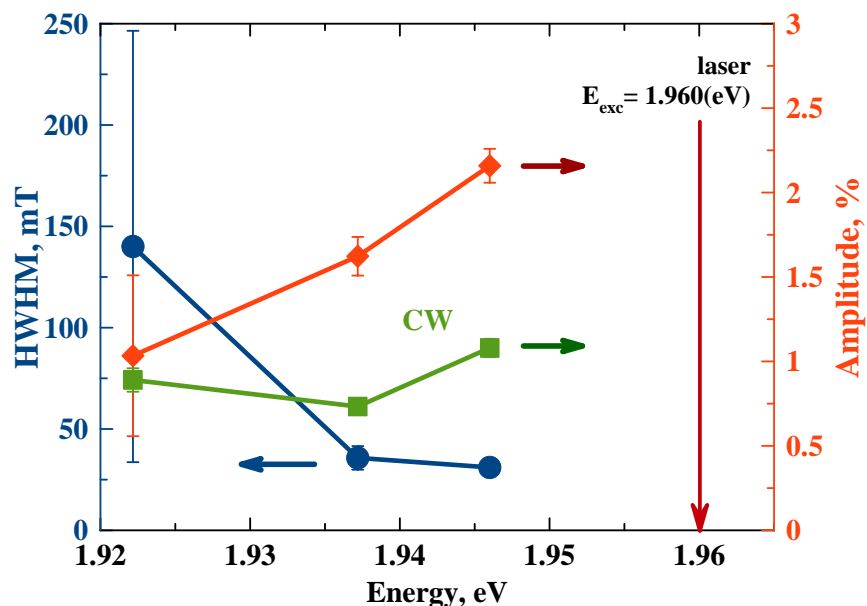


Рис. 4.4. Параметры «узкого» контура оптического выстраивания темного экситона в магнитном поле в геометрии Фарадея для трех энергий детектирования  $E_{det} = 1.946$  эВ,  $1.937$  эВ,  $1.922$  эВ при  $E_{exc} = 1.960$  эВ: синие круги – полуширина на полувысоте (HWHM) контура в TRPL измерениях, красные ромбы – амплитуда контура в TRPL измерениях, зеленые квадраты – амплитуда контура в CW измерениях

В динамике ФЛ выделяется четыре вклада (рис. 3.2). К состояниям оптически запрещенного экситона относим компоненты Middle2 и Long, которые различаются скоростью затухания сигнала. Электронная волновая функция «вытекает» в оболочку, что увеличивает область локализации экситона, в следствие чего уменьшается обменное взаимодействие между электроном и дыркой в экситоне. Описанное обстоятельство приводит к увеличению времени жизни экситона. Локализация электрона в ядре наноплателета приводит к увеличению обменного взаимодействия в экситоне и уменьшению времени жизни экситона. Локализацией электрона могут объясняться разные времена жизни компонент Middle2 и Long динамики ФЛ (таблица 3.1).

С удалением от энергии возбуждения поляризация темного экситона падает, это видно в уменьшении амплитуды «узкого» контура (рис. 4.4). Наблюдаемое изменение может быть связано с увеличением вклада в поляризацию средней компоненты Middle2 (рис. 3.5(б)), в интегральных во времени измерениях это может выглядеть, как «замывание» «узкого» контура.

У светлого экситона время жизни короткое (таблица 3.1), маленький продольный  $g$ -фактор  $g_A = 0.01$ , поэтому для подавления оптического выстраивания светлого экситона требуются большие поля в несколько Тл, «широкий» контур выстраивания наблюдался в стационарных измерениях (рис. 3.9, 3.10).

Контур выстраивания темного экситона уширяется с понижением энергии детектирования (см. рис. 4.4). Такое поведение может быть связано с дополнительной локализацией экситона в низкоэнергетической части спектра.

В магнитном поле в геометрии Фойгта тоже экспериментально был обнаружен «узкий» контур уменьшения степени линейной поляризации как в стационарных (CW) измерениях (рис. 3.13 (а, б)), так и в измерениях с разрешением по времени (TRPL) при интегрировании на больших временах задержки после лазерного импульса (рис. 3.11, 3.12). На рисунке 4.5

представлено изменение по спектру параметров «узкого» контура уменьшения степени линейной поляризации в магнитном поле в геометрии Фойгта. С удалением от энергии возбуждения амплитуда изменения линейной поляризации в поперечном магнитном поле растёт (красные ромбы на рис. 4.5), а полуширину зависимости (синие круги на рис. 4.5) можно считать постоянной.

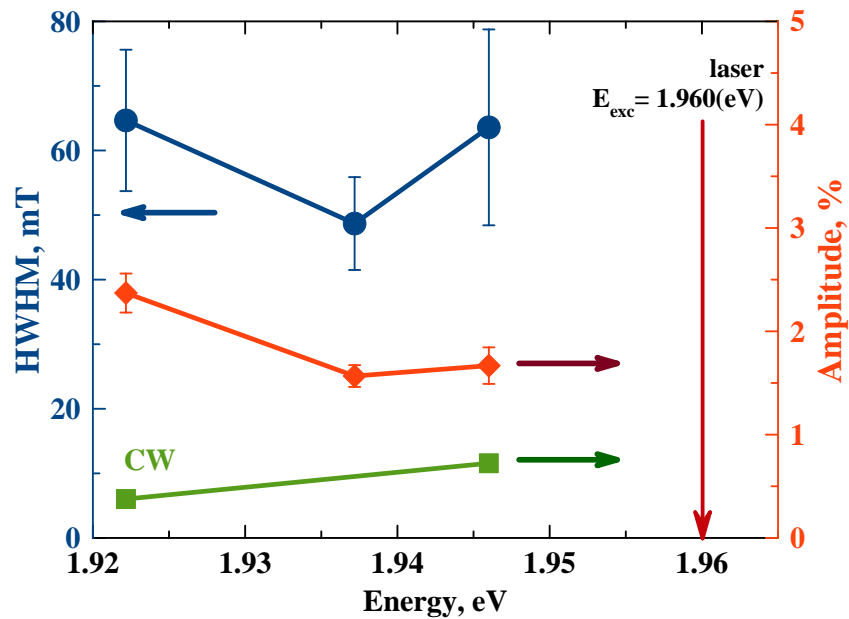


Рис. 4.5. Параметры «узкого» контура оптического выстраивания темного экситона в магнитном поле в геометрии Фойгта для трех энергий детектирования  $E_{det} = 1.946$  эВ,  $1.937$  эВ,  $1.922$  эВ при  $E_{exc} = 1.960$  эВ в измерениях с разрешением по времени (TRPL): синие круги – полуширина на полувысоте (HWHM) контура, красные ромбы – амплитуда контура; и амплитуда «узкого» контура в CW измерениях (зеленые квадраты) для двух энергий детектирования  $E_{det} = 1.946$  эВ,  $1.922$  эВ при  $E_{exc} = 1.960$  эВ

Магнитное поле в геометрии Фойгта направлено перпендикулярно направлению возбуждения, будем считать, что поле направлено вдоль лабораторной оси  $x$  ( $\mathbf{B} \parallel \mathbf{x}$ ). Поперечное оси квантования  $z$  поле смешивает светлый и темный дублеты, когда магнитное поле превосходит изотропную часть обменного взаимодействия между электроном и дыркой (при классическом рассмотрении, говорят, что электронный спин начинает прецессировать в магнитном поле):

$$\mu_B g_e B_{1/2} > \delta_0. \quad (4.3)$$

Оценим величину магнитного поля, в котором ожидалось «преодоление» зеемановским взаимодействием обменного. Величина изотропной компоненты обменного взаимодействия известна из работы [22]:  $\delta_0 = 0.8$  мЭВ.  $g$ -фактор дырки анизотропен [36]  $g_{h\parallel} \gg g_{h\perp}$ , в поперечном поле можем считать  $g_{h\perp} \approx 0$ . Пренебрегая анизотропией  $g$ -фактора электрона, используем его  $z$ -компоненту ( $g_e = 1.67$  [22]) в выражении (4.3) для оценки поля. При подстановке параметров в (4.3) получаем, что степень линейной поляризации должна меняться в магнитном поле величиной около 8 Тл. Полученные экспериментальные результаты (см. разделы 3.5 (рис. 3.11, 3.12) и 3.6 (рис. 3.13 (а, б))) не согласуются с оценкой (отличие на несколько порядков). Таким образом, изучение поведения линейной поляризации ФЛ в коллоидных наноплателетах *CdSe/CdS* в магнитном поле в геометрии Фойгта является предметом дальнейших исследований.

В работе [37] теоретически рассматривалось поведение линейной поляризации ФЛ в магнитном поле в геометрии Фойгта. Предложенная модель описывает поляризованную ФЛ непрямозонных в действительном или обратном пространствах КТ. Непрямозонность КТ способствует уменьшению перекрытия волновых функций электрона и дырки, которое приводит к ослаблению обменного взаимодействия в экситоне. Таким образом, в непрямозонных наноструктурах сверхтонкое взаимодействие играет главную роль в спиновой динамике. Степень линейной поляризации увеличивалась с ростом магнитного поля в геометрии Фойгта в работе [37]. В коллоидных наноплателетах сверхтонкое взаимодействие оказывается значительно меньше обменного [22, 26], поэтому природа поведения степени линейной поляризации в поперечном магнитном поле иная и требует дальнейшей разработки теоретической модели.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе перед нами стояла задача экспериментального обнаружения оптического выстраивания темного экситона в коллоидных наноплателетах, имеющих структуру ядро/оболочка  $CdSe/CdS$ . Исследование проводилось методом спектроскопии поляризованной ФЛ в магнитных полях до 400 мТл. Сравнивались экспериментальные данные из измерений с разрешением по времени (TRPL) и интегральных по времени (CW). Динамика ФЛ интегрировалась на больших временах задержки после лазерного импульса, что позволило выделить «чистый» вклад рекомбинационного излучения темного экситона в сигнале ФЛ. Такой метод выделения сигнала позволил построить зависимость степени линейной поляризации темного экситона при линейно-поляризованном возбуждении от магнитного поля в геометрии Фарадея. Полученная зависимость характеризует подавление оптического выстраивания темного экситона магнитным полем. Величина поля, в котором происходит уменьшение степени линейной поляризации, совпадает с параметром полуширины на полувысоте «узкого» контура оптического выстраивания в стационарных (CW) измерениях.

В работе [22] было выдвинуто предположение, что наблюдающийся при резонансном возбуждении в CW «узкий» контур на фоне «широкого» контура подавления выстраивания светлого экситона в полях около 3 Тл может относиться к вкладу в поляризацию темного экситона. В настоящей работе было экспериментально подтверждено это предположение. Наблюдается нетривиальный эффект выстраивания темного экситона, эффект подавляется в магнитных полях 30-100 мТл.

Ещё одной важной задачей было экспериментально проверить наличие вклада темного экситона в оптическое выстраивание по всему экситонному спектру (рис. 3.1). Ранее [26] в интегральном по времени сигнале (CW), когда вклады светлого и темного экситонов не разделялись, вклад оптически запрещенного экситона не наблюдался на энергиях ниже энергии возбуждения

более чем на 5 мэВ. Предполагалось, что эффект оптического выстраивания темного экситона имеет резонансный характер (стоксов сдвиг до 5 мэВ), и при достаточно большой энергии термализации носителей когерентность спинов электрона и дырки теряется при релаксации из возбуждаемого светом оптически активного состояния в оптически неактивное.

В настоящей работе было экспериментально обнаружено подавление выстраивания темного экситона в малых магнитных полях в геометрии Фарадея на энергии детектирования  $E_{det} = 1.946$  эВ и  $E_{det} = 1.937$  эВ, что ниже от энергии возбуждения на 14 мэВ и на 23 мэВ. Методом спектроскопии с разрешением по времени удалось отделить вклад темного экситона в поляризацию ФЛ от вклада светлого. При стоксовом сдвиге 38 мэВ ( $E_{det} = 1.922$  эВ) контур подавления оптического выстраивания темного экситона выражен слабо. Таким образом, предположение, выдвинутое в работе [22], о резонансном характере (стоксов сдвиг до 5 мэВ) оптического выстраивания темного экситона экспериментально не подтвердилось. При этом, по всей видимости, исключительно резонансное наблюдение «узкого» контура в работе [22] было обусловлено ослаблением вклада темного экситона относительно вклада светлого при увеличении стоксова сдвига более, чем на 5 мэВ. В настоящей работе определены параметры расщепления тонкой структуры состояний темного экситона (5-30 мкэВ) и времена жизни для нерезонансного случая (80-200 нс).

Интерес также представляло наблюдение вклада в оптическое выстраивание темного экситона в магнитном поле в геометрии Фойгта. Теоретические работы [37] предсказывали восстановление оптического выстраивания темного экситона в поперечном поле, расчеты были проведены для эпитаксиальных КТ. В коллоидных наноплателетах  $CdSe/CdS$ , которые являются предметом исследования в настоящей работе, экспериментально обнаружено подавление выстраивания темного экситона в магнитном поле до 100 мТл. В интегральных измерениях наблюдался «узкий» контур зависимости степени линейной поляризации от поперечного магнитного поля. Природа этого

эффекта на данный момент не понятна и требует дальнейшей экспериментальной и теоретической работы.

Изучение спиновых свойств нанокристаллов является актуальной задачей. В последние десятилетия активно развиваются области нанотехнологий, квантовых вычислений, темный экситон в полупроводниковой КТ можно рассматривать как твердотельный кубит [3], который может использоваться в квантовых технологиях для обработки информации. Преимуществом темных экситонов является их долгое время жизни, относительно светлых, что наблюдалась в экспериментальной части настоящей работы в динамике ФЛ. Также низкоразмерные полупроводниковые структуры находят большое применение в медицине и технике [1-2], для их более активного применения и распространения необходимо тщательное изучение их спиновых свойств.

Важным этапом в дальнейшей работе по исследованию коллоидных наноплателетов  $CdSe/CdS$  является понимание природы подавления оптического выстраивания в малом магнитном поле в геометрии Фойгта. Также остается вопрос о природе «средних» по времени затухания компонент в динамике ФЛ, который требует дальнейших исследований. Помимо этого, планируется экспериментальное изучение оптической ориентации темных экситонных состояний.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. García de Arquer F. P., Talapin D. V., Klimov V. I. et al. Semiconductor Quantum Dots: Technological Progress and Future Challenges // *Science*. – 2021. – 373. N 6555. – P. 614 – 640.
2. Kagan C. R., Bassett L. C., Murray C. B., Thompson S. M. Colloidal quantum dots as platforms for quantum information science // *Chemical Reviews*. – 2021. – 121. – P. 3186–3233.
3. Tobias Heindel et al. Accessing the dark exciton spin in deterministic quantum-dot microlenses // *APL Photonics* – 2017. – 2. N 12. – 121303.
4. Карпович И.А. Квантовая инженерия: самоорганизованные квантовые точки // *Соросовский Образовательный Журнал*. – 2001. – Т.7, № 11. – С. 102 – 108.
5. Екимов А. И., Онущенко А. А. Квантовый размерный эффект в трехмерных микрокристаллах полупроводников // *Письма в ЖЭТФ*. – 1981. – Т. 34, № 6. – С. 363–366.
6. Rossetti R., Nakahara S., Brus L. E. Quantum size effects in the redox potentials, resonance Raman spectra, and electronic spectra of CdS crystallites in aqueous solution // *Journal of Chemical Physics*. – 1983. – 79. N 2. – P. 1086 – 1088.
7. Brossel J., Kastler A. La détection de la résonance magnétique des niveaux excités: L'effect de dépolarisation des radiations de résonance optique et de fluorescence // *C. r. hebd. Acad. Sci.* – 1949. – 229. – P. 1213.
8. Kastler A. Optical Methods for Studying Hertzian Resonances // *Science*. – 1967. – 158. N 3798. – P. 214.
9. Lampel G. Nuclear Dynamic Polarization by Optical Electronic Saturation and Optical Pumping in Semiconductors // *Phys. Rev. Lett.* – 1968. – 20. N 10. – P. 491.

10. Захарченя Б.П., Флейшер В.Г. Оптическая ориентация и охлаждение системы спинов в полупроводниках // Ж. Природа. – 1978. – № 5. – С. 56 – 67.
11. Reed M. A., Bate R. T., Bradshaw K. et al. Spatial quantization in GaAs–AlGaAs multiple quantum dots // Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics Processing and Phenomena. – 1986. – 4 N 1. – 358–360.
12. Yu K., Schanze K. S. Commemorating the Nobel Prize in Chemistry 2023 for the discovery and synthesis of quantum dots // ACS Central Science. – 2023. – 9. – 1989–1992.
13. Родина А. В. Лауреаты Нобелевской премии по химии 2023 года – Алексей Екимов, Луис Брюс и Мунги Бавенди // Природа. – 2023. – 12. – С. 48 – 63.
14. Эфрос Ал. Л., Эфрос А. Л. Межзонное поглощение света в полупроводниковом шаре. Физика и техника полупроводников. – 1982. – 16. 7. – Р. 1209–1214.
15. Гросс Е. Ф., Каррыев Н. А. Оптический спектр экситона // ДАН СССР. – 1952. – 84. N 3. – С. 471–474.
16. Murray C. B., Norris D. J., Bawendi M. G. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = S, Se, Te) semiconductor nanocrystallites // Journal of the American Chemical Society. – 1993. – 115. – P. 8706-8715.
17. K. Cho, D. V. Talapin, W. Gaschler, C. B. Murray. Designing PbSe nanowires and nanorings through oriented attachment of nanoparticles // Journal of the American Chemical Society. — 2005. — Vol. 127 N 19. — P. 7140–7147.
18. Sandrine Ithurria, Benoit Dubertret. Quasi 2D Colloidal CdSe Platelets with Thicknesses Controlled at the Atomic Level // J. Am. Chem. Soc. — 2008. — Vol. 130. — N 49. — P. 16504–16505.
19. A. Rodina, Efros Al. L. Effect of dielectric confinement on optical properties of colloidal nanostructures // JETP. — 2016. — Vol. 149. — N 3. — P. 555–568.

20. Elena V. Shornikova, Louis Biadala, Dmitri R. Yakovlev et al. Addressing the exciton fine structure in colloidal nanocrystals: the case of CdSe nanoplatelets // *Nanoscale*. — 2018. — Vol. 10. — N 2. — P. 646–656.
21. Fernando Rajadell, Juan I. Climente, Josep Planelles. Excitons in core-only, core-shell and core-crown CdSe nanoplatelets: Interplay between in-plane electron-hole correlation, spatial confinement, and dielectric confinement // — 2017. — . — Vol. 96. — N 3. — P. 035307.
22. O.O. Smirnova et al. Optical Alignment and Optical Orientation of Excitons in CdSe/CdS Colloidal Nanoplatelets // *Nanomaterials*. — 2023. — 13, 2402.
23. S. Goupalov. Anisotropy-induced exchange splitting of exciton radiative doublet in CdSe nanocrystals // *Phys. Rev. B*. — 2006. — Vol. 74. — N 11. — P. 113305
24. Югова И. А. Динамика спиновой когерентности в полупроводниковых наноструктурах: дис. док. физ.-мат. наук: 01.04.10 – СПбГУ, 2016 – 178 с.
25. Bayer M., Ortner G., Stern O., Kuther A., Gorbunov A. A., Forchel A., Hawrylak P., Fafard S., Hinzer K., Reinecke T. L., Walck S. N., Reithmaier J. P., Klopff F., Schäfer F. Fine structure of neutral and charged excitons in self-assembled In(Ga)As/(Al)GaAs quantum dots // *Phys. Rev. B*. — 2002. — Vol. 65 N 19. — P. 195315.
26. O.O. Smirnova et al. Time-resolved exciton photoluminescence and its linear polarization of an ensemble of CdSe/CdS colloidal nanoplatelets// *Optical Materials*. — 2024, 116469.
27. L. Biadala, Y. Louyer, Ph. Tamarat, B. Lounis. Direct observation of the two lowest exciton zero-phonon lines in single CdSe/ZnS nanocrystals // *Phys. Rev. Lett.* — 2009. — Vol. 103. — N 3. — P. 037404.
28. Kiselev A. A., Moiseev L. V. Зеемановское расщепление состояний тяжелой дырки в гетероструктурах A<sub>3</sub>B<sub>5</sub> и A<sub>2</sub>B<sub>6</sub> // *ФТТ*. — 1996. — Т 38. — С. 1574-1585.

29. Van Kesteren W., Cosman E. C., van der Poel W. A. J. A., Foxon C. T. Fine structure of excitons in type-II GaAs/AlAs quantum wells // *Phys. Rev. B.* - 1990. – Vol 41. – P. 5283-5292.
30. Ивченко Е. Л., Киселев А. А. Электронный g-фактор в квантовых ямах и сверхрешетках // *ФТП.* – 1992. – Т. 26. – С.1471-1479.
31. Ithurria, S.; Bousquet, G.; Dubertret, B. Continuous transition from 3D to 1D confinement observed during the formation of CdSe nanoplatelets. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011 – 133. – P. 3070–3077.
32. Mahler, B.; Nadal, B.; Bouet, C.; Patriarche, G.; Dubertret, B. Core/shell colloidal semiconductor nanoplatelets. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2012. – 134. – P. 18591–18598.
33. Elena V. Shornikova, Dmitri R. Yakovlev et al. Magneto-Optics of Excitons Interacting with Magnetic Ions in CdSe/CdMnS Colloidal Nanoplatelets // *ACS Nano.* — 2020. — Vol. 14. — N 7.
34. S. Permogorov, A. Reznitsky, S. Verbin, V. Lysenko. Exciton mobility edge in CdS<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub> solid solutions // *Solid State Communications.* — 1983. — Vol. 47. — N 1. — P. 5–9.
35. Джиоев Р.И., Захарченя Б.П., Коренев В.Л., Пак П.Е., Винокуров Д.А., Коваленков О.В., Тарасов И.С. Оптическая ориентация экситонов, связанных на донорах, в квантово-размерных островах InP/InGaP // *Ж. Физика твердого тела.* – 1998. – Т.40, № 9. – С. 1745 – 1752.
36. Kusrayev, Y. G., Namozov, B. R., Sedova, I. V., & Ivanov, S. V. (2007). Optically induced spin polarization and g-factor anisotropy of holes in CdSe/ZnSe quantum dots // *Physical Review B.* – 76 N 15. – 153307.
37. Smirnov D. S., Ivchenko E. L. Theory of polarized photoluminescence of indirect band gap excitons in type-I quantum dots // *Physical Review B.* – 2023. – 108. – 19. – 195432.