

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук

Смирнова Ольга Олеговна

**Поляризация излучения и спиновая динамика
экситонов в ансамбле коллоидных нанокристаллов
полупроводников A_2B_6**

Специальность 1.3.11 —
«Физика полупроводников»

Научный доклад

Санкт-Петербург — 2025

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор РАН
Родина Анна Валерьевна
главный научный сотрудник

Рецензенты: **Глазов Михаил Михайлович**,
доктор физико-математических наук, член-
корреспондент РАН,
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
ведущий научный сотрудник

Югова Ирина Анатольевна,
доктор физико-математических наук, профессор,
Санкт-Петербургский государственный университет,
ведущий научный сотрудник

Общая характеристика работы

Актуальность темы.

Исследование коллоидных нанокристаллов имеет богатую историю с 1980-х годов, когда в СССР и США параллельно и независимо начали экспериментально изучать, как вскоре выяснилось, эффекты размерного квантования в спектрах поглощения света. За «открытие и синтез квантовых точек» в 2023 году Луису Брюсу, Алексею Екимову и Мунги Бавенди была присуждена Нобелевская премия по химии. Современный синтез позволяет получать нанокристаллы различной формы, размера, состава, степени легирования, а также частично контролировать пассивацию поверхности. Коллоидные нанокристаллы, в том числе и квази-двумерные наноплателеты, активно применяются в устройствах нанофотоники, фотовольтаики, биологии [1; 2]. При этом по своей природе коллоидные нанокристаллы являются уникальными объектами для изучения спиновой физики экситонов, их спин-зависимых и магнитных взаимодействий в условиях сильного размерного квантования и при значительной роли поверхностных состояний. Особый интерес к спиновым свойствам таких низкоразмерных систем вызван фундаментальностью характера экситонных и спин-зависимых эффектов, наблюдаемых, в том числе, оптическими методами, с одной стороны, и перспективами практических применений в спинтронике – с другой.

При низкой температуре фотолюминесценция определяется тонкой структурой краевого экситона в нанокристаллах. В коллоидных наноплателетах благодаря сильной анизотропии формы и усиленному обменному взаимодействию электрона и дырки нижние по энергии экситонные состояния сформированы электронами и тяжелыми дырками с проекциями полного углового момента $\pm 3/2$ на ось анизотропии. Два нижних экситонных уровня характеризуются проекцией полного момента экситона ± 2 на ось квантования и являются оптически запрещенными в дипольном приближении (состояния темного экситона). Два уровня на несколько мэВ выше по энергии характеризуются проекцией ± 1 и являются оптически активными (состояния светлого экситона).

Анизотропия размеров наноплателетов в плоскости может приводить к расщеплению светлого экситона на линейно-поляризованные диполи X, Y [3]. Благодаря этому в ансамбле коллоидных наноплателетов с оболочкой CdSe/CdS впервые для подобных объектов в ФТИ им. А.Ф. Иоффе наблюдались эффекты оптического выстраивания и оптической ориентации экситонов [A1]. Анализ и описание данных экситонных эффектов позволяют, в том числе, оценить анизотропное расщепление экситонов и расширить возможности поляризационной оптической спектроскопии, зарекомендовавшей себя в качестве надежного инструмента для исследования энергетической структуры экситонов и спиновых взаимодействий [4–7].

Была развита теория для описания эффектов оптического выстраивания и оптической ориентации экситонов в эпитаксиальных квантовых ямах [8] и квантовых точках [9]. Далее теория была уточнена [10] для непрямых экситонов

в условиях слабого обменного взаимодействия. Для эпитаксиальных структур рассматривается релаксация носителей – электрона и дырки отдельно, что не подходит для коллоидных нанокристаллов, где реализуется релаксация экситона как целого.

Кроме того, специфика поляризованной фотолюминесценции при низкой температуре в ансамблях коллоидных наноплатлетов связана со вкладом темного экситона, благодаря его преимущественной заселенности из-за большого обменного расщепления и его излучательной рекомбинации. Излучательная рекомбинация темного экситона становится возможной благодаря подмешиванию состояний светлого экситона, например, во внешнем магнитном поле. Другой возможный механизм – обменное взаимодействие электрона в экситоне с оборванными связями на поверхности нанокристалла [11; 12]. Была разработана модель формирования магнито-индуцированной циркулярной поляризации в неоднородных ансамблях нанокристаллов с учетом различных механизмов активации темного экситона, особенностей ориентации нанокристаллов на подложке, а также вкладов экситонной и трионной рекомбинации [12–15; A2]. Однако эффект оптического выстраивания темного экситона требует поиска механизма смешивания состояний светлого и темного экситонов, при котором происходит передача линейно-поляризованных компонент псевдоспина от светлого экситона к темному и последующее сохранение линейной поляризации излучения при рекомбинации темного экситона.

Все это делает актуальным и необходимым развитие новых теоретических моделей для описания, понимания и интерпретации наблюдаемых эффектов и спиновых процессов в ансамбле нанокристаллов с учетом его особенностей.

Целью данной работы является построение теоретической модели для описания оптических эффектов в ансамбле коллоидных наноплатлетов A_2B_6 , обусловленных ориентацией, выстраиванием, прецессией или релаксацией спина экситонов во внешнем магнитном поле.

Для достижения поставленной цели было необходимо решить следующие **задачи**:

1. Построить теоретическую модель с учетом особенностей коллоидных наноплатлетов, представляющих собой квази-двумерные наноструктуры малой толщины по сравнению с размерами в плоскости с сильным диэлектрическим контрастом на границе и анизотропией формы в плоскости.
2. Проанализировать влияние произвольной ориентации наноплатлетов на подложке в ансамбле, сравнить результаты со случаем ориентированного ансамбля.
3. Проанализировать влияние флуктуаций параметров экситонов (анизотропных расщеплений и g -факторов) по ансамблю на временные и магнито-полевые зависимости исследуемых эффектов.
4. Определить параметры системы, позволяющие согласованно описать зависимости исследуемых эффектов от внешнего магнитного поля в

геометрии Фарадея и от времени, а также температурные и магнитопольевые зависимости (в геометрии Фойгта) кинетики фотолюминесценции ансамбля наноплателетов.

5. Проанализировать возможные механизмы релаксации между состояниями светлого и темного экситона, разрешающие линейную поляризацию фотолюминесценции темного экситона за счет подмешивания светлых состояний, а также передачу линейно-поляризованных компонент псевдоспина от светлого экситона к темному при возбуждении поляризованным светом светлого экситона.

Научная новизна:

1. Разработана новая модель для описания эффектов оптического выстраивания и оптической ориентации экситонов в ансамбле коллоидных наноплателетов.
2. Предложен и описан механизм, обеспечивающий смешивание состояний светлого и темного экситона, который и в отсутствие внешнего магнитного поля приводит не только к активации излучательной рекомбинации темного экситона, но и к возможности передачи и сохранения при излучении темного экситона линейной поляризации фотолюминесценции.
3. Разработана методика анализа экспериментальных результатов, учитывающая влияние неоднородности параметров и ориентации нанокристаллов в ансамбле и позволяющая восстанавливать информацию о свойствах и характеристиках индивидуальных нанокристаллов в ансамбле.

Практическая значимость:

Результаты, полученные в ходе работы, расширяют спектр уже известных в литературе спиновых эффектов в ансамбле и оптических свойств полупроводниковых коллоидных нанокристаллов. Полученные решения могут быть использованы для описания эффектов оптического выстраивания и оптической ориентации экситонов и в других нанокристаллах полупроводников A_2B_6 , A_3B_5 , для которых нижними по энергии являются уровни темного и светлого экситонов. Кроме того, исследуемые эффекты позволяют оценить возможности управления спиновым состоянием системы и оптическим откликом на внешнее воздействие приложением магнитного поля и изменением температуры для поиска новых применений коллоидных нанокристаллов.

Методология и методы исследования:

1. Метод спиновой матрицы плотности и решения уравнений Блоха для псевдоспина в эффективном магнитном поле с учетом анизотропии процессов релаксации и смешивания состояний;
2. Методы стационарной и нестационарной квантово-механической теории возмущений первого и второго порядка;

3. Построение и анализ балансных уравнений для населенностей различных электронных и экситонных состояний с учетом их тонкой энергетической структуры и процессов релаксации между ними;
4. Моделирование экспериментальных данных.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на научных семинарах ФТИ им. А.Ф. Иоффе, на семинаре WE-Heraeus-Seminar Optoelectronic Processes at Nanostructured Interfaces (online, 2022), на международных конференциях: OECS 17 (Online, 2021), Физика. СПб (Санкт-Петербург, 2021), «Физика конденсированных состояний» (Черноголовка, 2023), «Spin Physics, Spin Chemistry and Spin Technology» (Казань, 2023), на всероссийских конференциях: XV и XVI Российской конференции по физике полупроводников (Нижний Новгород, 2022, Санкт-Петербург, 2024), молодежной конференции по физике полупроводников «Зимняя школа» (Зеленогорск, 2023), совещании по теории твердого тела (Санкт-Петербург, 2023, 2025), ВНКСФ (Новосибирск, 2024), LUMOS (Москва, 2024).

Публикации. Основные результаты по теме научной квалификационной работы опубликованы в 15 печатных изданиях, 3 из которых изданы в индексируемых журналах, 12 — в тезисах докладов.

Содержание работы

Подробный исторический обзор исследований и современное понимание оптических свойств коллоидных нанокристаллов, уже нашедших реализацию в большом спектре промышленных применений в оптоэлектронике, ячейках солнечных элементов, биологии, приведен в работе [1].

Наиболее изученными экспериментально и теоретически являются сферические нанокристаллы. Предложенная Александром Эфросом теоретическая модель [16] описывает расщепление тонкой энергетической структуры восьмикратно вырожденного состояния экситона на пять подуровней, характеризующихся проекцией полного углового момента экситона на ось анизотропии, три из которых являются оптически активными (светлыми), два других - оптически запрещенными в дипольном приближении (темными). В зависимости от соотношения полуосей нанокристалла одно из двух состояний темного экситона будет основным. Такая экситонная структура неоднократно наблюдалась экспериментально, обзор работ приведен в [4].

Мощным инструментом исследования энергетической структуры экситонов и спиновых взаимодействий является поляризационная оптическая спектроскопия. Впервые экспериментальное и теоретическое исследование магнитной циркулярной поляризации фотолюминесценции в ансамбле коллоидных нанокристаллов CdSe было выполнено в работе [5]. При этом в исследованиях одиночных нанокристаллов впервые были измерены кинетики экситонной рекомбинации и предложена модель, ставшая классической для определения

энергетического расщепления между темным и светлым экситонами [6]. Обзоры дальнейшего развития теории и экспериментальных исследований дан в работе [4] и в главе [7].

В представленной работе исследуется ансамбль коллоидных наноплателетов CdSe/CdS суммарной толщины 7.2 нм, из которых 1.2 нм – ядро, состоящее из 4 монослоев CdSe, остальное – оболочка, содержащая порядка 10 монослоев CdS (Рисунок 1 (а)). В плоскости средние размеры наноплателетов порядка 10 нм x 13 нм, имеется небольшая анизотропия. Образец содержит наноплателеты, которые были получены в ходе высушивания капли разведенного раствора. Благодаря небольшой концентрации наноплателетов считаем, что в ансамбле имеется две предпочтительные ориентации (Рисунок 1 (б)).

Спектр фотолюминесценции при лазерном возбуждении ниже края поглощения состоит из одной широкой полосы с центром при 1.930 эВ. Для нанокристаллов с оболочкой характерен широкий спектр, который не позволяет разделить экситонную и трионную составляющие.

Эффекты оптического выстраивания и оптической ориентации экспериментально проявляются в линейной или циркулярной поляризации фотолюминесценции при облучении образца светом с линейной или циркулярной поляризацией, соответственно. Измерения проводились в геометрии на отражение, как показано на Рисунке 1 (в). Оптическое выстраивание демонстрирует наибольшую амплитуду на высокоэнергетическом краю спектра, где доминирует экситонная фотолюминесценция, что подтверждают исследования зависимости интенсивности от температуры и внешнего магнитного поля, приложенного в геометрии Фойгта [A1].

Стоящие на ребре наноплателеты вносят постоянный вклад в эффект оптического выстраивания от магнитного поля в геометрии Фарадея и от времени и вычитается при обработке экспериментальных данных. При этом амплитуда эффектов не зависит от направления линейной поляризации падающего света, что свидетельствует об изотропности ансамбля, при которой отсутствует выделенное направление в ориентации наноплателетов, лежащих на подложке.

Таким образом, изложенная ниже теория описывает ансамбль лежащих в плоскости подложки и изотропно на ней ориентированных (с равномерным распределением по углу) наноплателетов, имеющих небольшую анизотропию по размерам в плоскости.

Поляризация света характеризуется тремя параметрами Стокса. Два из них, P_l и P_V , отвечают за линейную поляризацию света в осях x , y и x' , y' , повернутых на 45° вокруг оси z , соответственно. Третий параметр Стокса, P_c , связан с циркулярной поляризацией. Для света, распространяющегося вдоль направления z с вектором поляризации e три параметра Стокса определяются как:

$$P_l = \frac{I_x - I_y}{I_x + I_y} = |e_x|^2 - |e_y|^2,$$

$$P_{l'} = \frac{I_{x'} - I_{y'}}{I_{x'} + I_{y'}} = e_x e_y^* + e_x^* e_y, \quad (1)$$

$$P_c = \frac{I_+ - I_-}{I_+ + I_-} = i(e_x e_y^* - e_x^* e_y).$$

Здесь $I_{x(y)}$ – интенсивность горизонтально (вертикально) поляризованной компоненты света, $I_{x'(y')}$ – интенсивность поляризованной под 45° (-45°) компоненты и $I_{+(-)}$ – интенсивность σ^+ (σ^-) поляризованной компоненты света.

В общем случае векторы, составленные из параметров Стокса падающего света, $\mathbf{P}_0 = (P_0^l, P_0^{l'}, P_0^c)$, и излученного света, $\mathbf{P} = (P_l, P_{l'}, P_c)$, могут быть связаны с помощью симметричного тензора второго ранга [10]:

$$\mathbf{P} = \hat{\Lambda} \mathbf{P}_0, \quad (2)$$

$$P_k = \sum_{k'=l,l',c} \Lambda_{kk'} P_0^{k'}, \quad k = l, l', c.$$

Теория в данной работе разрабатывается для описания трех эффектов от ансамбля коллоидных наноплателетов в магнитном поле, приложенном в геометрии Фарадея:

$$\begin{aligned} P_l^l(\mathbf{B}) &= \hat{\Lambda}_{ll}(\mathbf{B}) P_0^l, \\ P_{l'}^l(\mathbf{B}) &= \hat{\Lambda}_{l'l}(\mathbf{B}) P_0^l, \\ P_c^c(\mathbf{B}) &= \hat{\Lambda}_{cc}(\mathbf{B}) P_0^c. \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь P_α^β ($\alpha, \beta = c, l, l'$) обозначает α -поляризованное излучение при β -поляризованном возбуждении P_0^β . Знак циркулярной поляризации P_0^c и P_c определяется Уравнением (1) относительно одного и того же направления z . Рассматривается случай как импульсного, так и постоянного возбуждения.

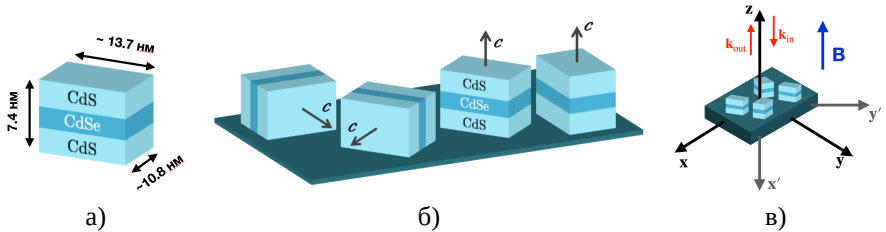


Рисунок 1 — а) Одиночный наноплателет с ядром из CdSe и оболочкой из CdS с небольшой анизотропией латеральных размеров. б) Ансамбль стоячих и лежащих на подложке наноплателетов, случайно ориентированных в ее плоскости. в) Схема эксперимента в лабораторной системе координат.

Первая глава посвящена описанию используемой модели и обоснованию ее применимости в случае ансамбля коллоидных наноплателетов для описания эффектов оптического выстраивания, поворота плоскости линейной поляризации и оптической ориентации экситонов при низкой температуре.

Нижние по энергии уровни определяют фотолюминесценцию при низкой температуре благодаря их преимущественному заселению. В коллоидных наноплателетах из-за усиленного обменного взаимодействия и сильной анизотропии формы нанокристалла нижними оказываются состояния темного и светлого экситонов, которые образованы тяжелой дыркой и электроном и имеют проекции полного момента на ось квантования $\mathcal{F}_z = \pm 2$ и $\mathcal{F}_z = \pm 1$, соответственно. Схематическое изображение учитываемых в модели экситонных состояний в отсутствие приложенного внешнего магнитного поля представлено на Рисунке 2 (а). Для наноплателетов CdSe толщиной в 3 – 5 монослоев без оболочки были определены расщепления между состояниями светлого и темного экситона, составляющие 3 – 5 мэВ в зависимости от толщины [13]. Анализировалась при этом температурная зависимость асимптотической скорости распада фотолюминесценции в рамках трехуровневой модели [17]. В исследуемых наноплателетах CdSe/CdS данное расщепление оказывается меньше, 0.8 мэВ [A1], из-за наличия оболочки, которая ослабляет обменное взаимодействие между электроном и дыркой благодаря уменьшению перекрытия их волновых функций [18].

Система из четырех нижних по энергии состояний характеризуется матрицей плотности 4x4. Благодаря большому энергетическому расстоянию между светлым и темным экситоном по сравнению с их обратными временами жизни в единицах $\hbar$ матрицу плотности ρ_{AF} можно представить в блочно-диагональном виде [19]:

$$\rho_{AF} = \begin{pmatrix} \rho_A & 0 \\ 0 & \rho_F \end{pmatrix}, \quad (4)$$

где блоки описывают состояния светлого (A) и темного (F) экситонов, соответственно. Такой вид матрица плотности сохраняет и в магнитном поле в геометрии Фарадея. В базисе экситонных состояний $|\pm 1\rangle, |\pm 2\rangle$:

$$\rho_A = \begin{pmatrix} \rho_{+1,+1} & \rho_{+1,-1} \\ \rho_{-1,+1} & \rho_{-1,-1} \end{pmatrix}, \quad \rho_F = \begin{pmatrix} \rho_{+2,+2} & \rho_{+2,-2} \\ \rho_{-2,+2} & \rho_{-2,-2} \end{pmatrix}.$$

Магнитное поле в геометрии Фойгта смешивает состояния светлого и темного экситонов, однако при небольших полях в базисе новых собственных состояний можно также пренебречь недиагональными блоками и рассматривать блочно-диагональную матрицу плотности. В работе рассматривается случай внешнего магнитного поля, приложенного в геометрии Фарадея. Внутренние магнитные поля в плоскости наноплателета рассмотрены в Главе 4 в качестве возмущения, смешивающего состояния светлого и темного экситонов.

Для описания эффектов оптического выстраивания и оптической ориентации удобна параметризация матрицы плотности через псевдоспины светлого

и темного экситонов s_A и s_F , компоненты которых определяются как $s_{A\alpha} = Sp[\sigma_\alpha \rho_A]/2$ и $s_{F\alpha} = Sp[\sigma_\alpha \rho_F]/2$, соответственно, где $\alpha = X, Y, Z$. Полная населенность состояний светлого и темного экситона – $N_A = Sp[\rho_A]$ и $N_F = Sp[\rho_F]$. Средние псевдоспины с модулем $S_{A,F} = 1/2$: $\mathbf{S}_A = \mathbf{s}_A/N_A$ и $\mathbf{S}_F = \mathbf{s}_F/N_F$.

В отсутствие магнитного поля вследствие анизотропии формы наноплатлета дальнедействующее обменное взаимодействие электрона и дырки расщепляет светлый экситон на линейно поляризованные состояния $|X\rangle, |Y\rangle$ на величину $\hbar\Omega_X = E_X - E_Y$. Нижним оказывается состояние, поляризованное вдоль более длинной оси Y [20], так что $\Omega_X > 0$. Вклад в данное расщепление может также вносить анизотропное кубическое по угловому моменту дырки короткодействующее обменное взаимодействие $c_x\sigma_x J_x^3 + c_y\sigma_y J_y^3$. Знак этого вклада в полное расщепление $\hbar\Omega_X \sim (c_x - c_y)$ может быть отрицательным.

Для темного экситона расщепление между аналогично составленными состояниями $\hbar\Omega_{FX} \sim (c_x + c_y)$ вызвано изотропной частью кубического по угловому моменту дырки вклада в короткодействующее обменное взаимодействие в кубической решетке.

Внутренние расщепления светлого и темного экситонов введены в гамильтониан в качестве эффективного магнитного поля. Таким образом, матричный вид гамильтониана системы с учетом приложенного магнитного поля в геометрии Фарадея в базисе $\{\Psi_{+1}, \Psi_{-1}, \Psi_{+2}, \Psi_{-2}\}$ имеет следующий вид:

$$\mathcal{H}_{AF} = \begin{pmatrix} \mathcal{H}_A & 0 \\ 0 & \mathcal{H}_F \end{pmatrix}, \quad (5)$$

$$\mathcal{H}_A = \frac{\hbar}{2}(\Omega_Z\sigma_z + \Omega_X\sigma_x), \quad \mathcal{H}_F = -\Delta E_{AF} + \frac{\hbar}{2}(\Omega_{FZ}\sigma_z + \Omega_{FX}\sigma_x), \quad (6)$$

где $\hbar\Omega_Z = g_A\mu_B B$, $\hbar\Omega_{FZ} = g_F\mu_B B$, $g_{A(F)}$ – g -фактор светлого (темного) экситона, μ_B – магнетон Бора.

Изменение компонент матрицы плотности ρ_{AF} во времени определяется уравнением Лиувилля:

$$\frac{\partial \rho_{AF}}{\partial t} + \frac{i}{\hbar}[\mathcal{H}_{AF}, \rho_{AF}] = 0. \quad (7)$$

Прецессия и релаксация псевдоспинов подчиняются системе кинетических уравнений:

$$\frac{ds_A}{dt} + \mathbf{s}_A \times \boldsymbol{\Omega}_A = \frac{\mathbf{s}_A^0 - \mathbf{s}_A}{\tau_A} - \frac{\mathbf{s}_{A1} - \mathbf{s}_A^{eq}}{\tau_{A1}^s} - \frac{\mathbf{s}_{A2}}{\tau_{A2}^s}, \quad (8)$$

$$\frac{ds_F}{dt} + \mathbf{s}_F \times \boldsymbol{\Omega}_F = \frac{\mathbf{s}_F^0 - \mathbf{s}_F}{\tau_F} - \frac{\mathbf{s}_{F1} - \mathbf{s}_F^{eq}}{\tau_{F1}^s} - \frac{\mathbf{s}_{F2}}{\tau_{F2}^s}. \quad (9)$$

Псевдоспин вращается в эффективном магнитном поле, учитывающем как внутреннее расщепление, так и внешнее магнитное поле в геометрии Фарадея. Генерация псевдоспинов $\mathbf{s}_A^0$ и $\mathbf{s}_F^0$ определяется условиями накачки. Релаксация

псевдоспина происходит за счет экситонной рекомбинации со временем жизни τ_A, τ_F , а также релаксации с характерным временем τ_A^s, τ_F^s . Разделяем релаксацию продольной и поперечной эффективному полю компоненты псевдоспина, первая из которых связана с энергетической релаксацией (τ_{A1}^s, τ_{F1}^s), вторая – с дефазировкой (τ_{A2}^s, τ_{F2}^s). Продольная спиновая релаксация стремится привести продольную компоненту псевдоспина к термодинамически равновесному состоянию, при котором средний псевдоспин принимает следующее значение:

$$S_{A,F}^{\text{eq}} = \frac{\Omega_{A,F}}{\Omega_{A,F}} \tanh \frac{\hbar \Omega_{A,F}}{2k_B T}, \quad (10)$$

где k_B – постоянная Больцмана.

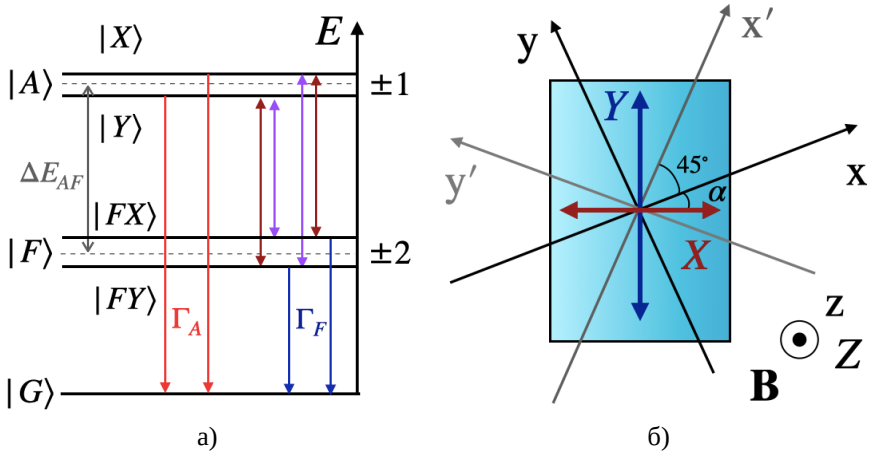


Рисунок 2 — а) Схема нижних по энергии состояний светлого $|A\rangle$ и темного $|F\rangle$ экситонов, расщепленных на ΔE_{AF} , в отсутствие внешнего магнитного поля. Стрелками показаны учитываемые в модели переходы, Γ_A, Γ_F – скорости излучательной рекомбинации светлого и темного экситонов. б) Одиночный лежащий на подложке наноплателет с собственными осями X, Y, Z в лабораторных осях x, y, z . Ориентация наноплателета характеризуется углом α . Оси x', y' повернуты относительно x, y на 45° вокруг оси z против часовой стрелки.

Населенности светлого и темного экситонов с учетом излучательной рекомбинации с характерными скоростями Γ_A и Γ_F и релаксации определяются

системой балансных уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \begin{pmatrix} N_A \\ N_F \end{pmatrix} &= A \begin{pmatrix} N_A \\ N_F \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} G_A \\ G_F \end{pmatrix}, \\ A &= \begin{pmatrix} -(\Gamma_A + \gamma_0 + \gamma_{th}) & \gamma_{th} \\ \gamma_0 + \gamma_{th} & -(\Gamma_F + \gamma_{th}) \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (11)$$

Релаксация активируется возмущением, смешивающим состояния светлого и темного экситонов, и взаимодействием с фононами, сохраняющими спин и переносящими энергию. При нулевой температуре скорость перехода из светлого экситона в темный определяется константой γ_0 . С включением температуры и ее ростом появляется дополнительная активация переходов со скоростью $\gamma_{th} = \gamma_0 N_B$, где N_B – число фононов при фиксированной температуре с энергией ΔE_{AF} . При этом $\tau_A^{-1} = \Gamma_A + \gamma_0 + \gamma_{th}$, $\tau_F^{-1} = \Gamma_F + \gamma_{th}$. В следующих главах выражения получены для случая низкой температуры, когда $\gamma_{th} = 0$. Скорости генерации экситонов G_A и G_F при постоянном возбуждении являются константами, при импульсном – пропорциональны дельта функции от времени прихода импульса. В дальнейшем рассматривается случай накачки светлого экситона, когда $G_A = G_0$ при постоянном и $G_A = N_0 \delta(t)$ при импульсном возбуждении, а $G_F = 0$.

Связь параметров Стокса падающего света, а также излучения с компонентами псевдоспинов определяется правилами отбора. Состояния светлого экситона с $|\pm 1\rangle$ поглощают и излучают циркулярно поляризованный свет. Поляризация излучения светлого экситона $\mathbf{P}_A = (P_{LA}, P_{L'A}, P_{CA})$ напрямую связана с компонентами усредненного псевдоспина как

$$\mathbf{P}_A = 2\mathbf{S}_A \quad (12)$$

благодаря выбору базиса в пространстве псевдоспина.

Для темного экситона связь компонент псевдоспина с параметрами Стокса излученного света задается тензором $\hat{G}_{FA}$:

$$\mathbf{P}_F = 2\hat{G}_{FA}\mathbf{S}_F. \quad (13)$$

Механизм смешивания состояний светлого и темного экситона и вид тензора $\hat{G}_{FA}$ обсуждаются в Главе 4. Регистрируемые параметры Стокса фотolumинесценции одиночного наноплателета зависят от угла поворота α между осью X одиночного наноплателета и осью x лабораторных координат как:

$$\begin{aligned} P_l(\alpha) &= P_L \cos(2\alpha) + P_{L'} \sin(2\alpha), \\ P_{l'}(\alpha) &= -P_L \sin(2\alpha) + P_{L'} \cos(2\alpha). \end{aligned} \quad (14)$$

Светлый экситон взаимодействует со светом и возбуждается при облучении наноплателета. В наноплателете, повернутом относительно лабораторных осей на угол α , падающий свет с линейной поляризацией вдоль лабораторной оси x или

циркулярной поляризацией, генерирует средний псевдоспин светлого экситона согласно:

$$S_X^0 = \frac{\gamma_l}{2} P_0^l \cos(2\alpha), \quad S_Y^0 = \frac{\gamma_l}{2} P_0^l \sin(2\alpha), \quad S_Z^0 = \frac{\gamma_c}{2} P_0^c. \quad (15)$$

Темный экситон, благодаря наличию возмущения, смешивающего состояния светлого и темного экситона, приобретает дипольный момент. Однако он пренебрежимо мал, поэтому считаем, что темный экситон со светом напрямую не взаимодействует. Его накачка при этом происходит благодаря переходам из светлого экситона в темный и может быть записана следующим образом:

$$\mathbf{s}_F^0 = \gamma_0 \tau_F \hat{G}_{AF} \mathbf{s}_A, \quad (16)$$

где константа γ_0 учитывает электрон-фоонное взаимодействие, сохраняющее спин экситона и отвечающее за перенос энергии. Тензор $\hat{G}_{AF} = \hat{G}_{FA}^{-1}$ (см. Главу 4).

Вторая глава посвящена теоретическому описанию вклада светлого экситона в эффекты оптического выстраивания и оптической ориентации при постоянной накачке, а также определению экситонных параметров из экспериментальных зависимостей исследуемых эффектов от величины внешнего магнитного поля в геометрии Фарадея.

Населенность светлого экситона при низкой температуре в случае резонансного возбуждения равна

$$N_A^0 = G_0 \tau_A. \quad (17)$$

Получены стационарные решения для продольной и поперечной эффективному магнитному полю компонент псевдоспина с произвольными начальными условиями при постоянной накачке:

$$\mathbf{s}_{A1}^{\text{ss}} = \frac{T_{A1}}{\tau_A} \frac{(\mathbf{S}_A^0 \mathbf{\Omega}_A) \mathbf{\Omega}_A}{\Omega_A^2} + \frac{T_{A1}}{\tau_{A1}^s} \mathbf{s}_A^{\text{eq}}, \quad (18)$$

$$\mathbf{s}_{A2}^{\text{ss}} = \frac{T_{A2}}{\tau_A} \frac{T_{A2}}{1 + \Omega_A^2 T_{A2}^2} \left(\mathbf{\Omega}_A \times \mathbf{S}_A^0 + \frac{\mathbf{\Omega}_A \times [\mathbf{S}_A^0 \times \mathbf{\Omega}_A]}{T_{A2} \Omega_A^2} \right), \quad (19)$$

где продольное и поперечное время жизни псевдоспина светлого экситона определены как

$$\frac{1}{T_{A1}} = \frac{1}{\tau_A} + \frac{1}{\tau_{A1}^s}, \quad \frac{1}{T_{A2}} = \frac{1}{\tau_A} + \frac{1}{\tau_{A2}^s}. \quad (20)$$

Равновесная линейная поляризация не зависит от условий накачки, но при этом не наблюдается для ансамбля изотропно ориентированных наноплателетов и в дальнейшем не обсуждается. Магнито-индуцированная термодинамическая циркулярная поляризация фотолюминесценции (МЦПЛ) наблюдается и для

неоднородного ансамбля экситонов в наноплателетах CdSe исследовалась в [A2].

Приведены выражения для эффектов от одиночного наноплателета, произвольно ориентированного в плоскости подложки, которые одновременно являются и результатами для эффектов от ансамбля, в котором все наноплателеты ориентированы под фиксированным углом α к лабораторным осям. В качестве иллюстрации на Рисунке 3 показаны зависимости исследуемых эффектов для различных углов поворота ориентированного ансамбля наноплателетов относительно лабораторной оси накачки при $\alpha = 0$, $\alpha = \pi/4$, $\alpha = \pi/6$ и от ансамбля наноплателетов, изотропно ориентированных в плоскости подложки. Зависимости нормированы на амплитуду эффекта оптического выстраивания ансамбля с $\alpha = 0$. Параметры взяты из анализа экспериментальных зависимостей при энергии детектирования $E_{\text{det}} = 1.955$ эВ с учетом анизотропии времени релаксации псевдоспина светлого экситона [A1].

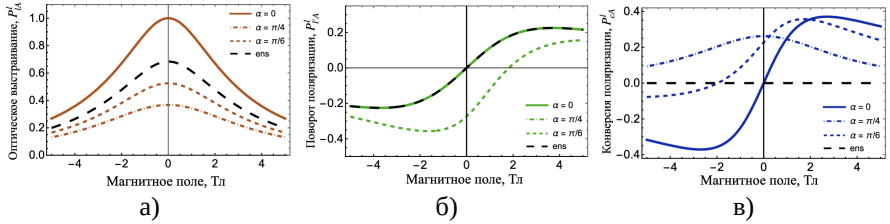


Рисунок 3 — Нормированные зависимости вкладов светлого экситона в а) оптического выстраивания, б) поворот плоскости линейной поляризации и в) конверсию линейной поляризации в циркулярную от одиночного наноплателета (или ориентированного ансамбля) при $\alpha = 0$ (сплошные линии), $\alpha = \pi/4$ (штрихпунктирные линии), $\alpha = \pi/6$ (штриховые цветные линии) и от ансамбля изотропно ориентированных наноплателетов (ens, штриховые черные линии) для параметров из работы [A1].

Для ориентированного ансамбля должна наблюдаться (Рисунок 3 (с)) конверсия линейной поляризации в циркулярную (и обратно). В исследуемых образцах конверсии поляризации экспериментально не наблюдались, что подтверждает выбор в модели изотропной ориентации наноплателетов в ансамбле.

Проведено усреднение по ориентации наноплателетов в плоскости, получены выражения для наблюдаемых эффектов:

$$P_{lA}^I = \frac{P_0^I}{2} \frac{T_{A1}}{\tau_A} \frac{\Omega_X^2}{\Omega_A^2} + \frac{P_0^I}{2} \frac{T_{A2}}{\tau_A} \left(1 + \frac{\Omega_Z^2}{\Omega_A^2} \right) \frac{1}{(1 + \Omega_A^2 T_{A2}^2)},$$

$$P_{l'A}^I = P_0^I \frac{T_{A2}}{\tau_A} \frac{\Omega_Z T_{A2}}{1 + \Omega_A^2 T_{A2}^2}, \quad (21)$$

$$P_{cA}^c = P_0^c \frac{T_{A1}}{\tau_A} \frac{\Omega_Z^2}{\Omega_A^2} + P_0^c \frac{T_{A2}}{\tau_A} \frac{\Omega_X^2}{\Omega_A^2} \frac{1}{(1 + \Omega_A^2 T_{A2}^2)}.$$

Времена жизни светлого и темного экситонов $\tau_A = 0.9$ нс и $\tau_F = 250$ нс, полученные в работе [A1], определялись из зависимостей асимптотической скорости распада интенсивности фотолюминесценции от температуры и от магнитного поля в геометрии Фойгта, величина g -фактора электрона $g_e = 1.67$ – из эксперимента по рамановскому рассеянию света с переворотом спина.

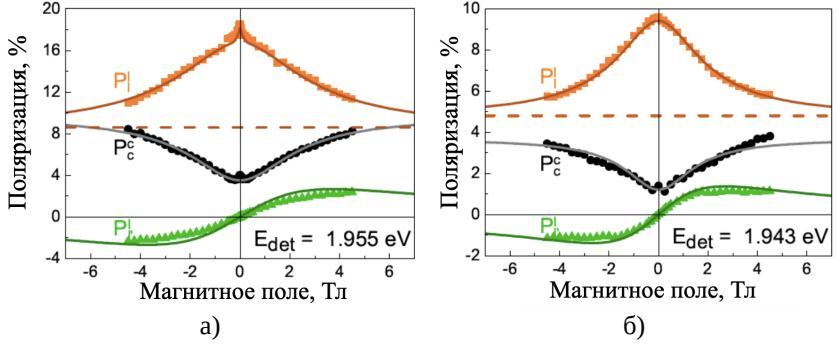


Рисунок 4 — Эффекты оптического выстраивания и оптической ориентации экситонов в ансамбле CdSe/CdS в случае резонансного возбуждения $E_{exc} = 1.960$ эВ [A2]. Экспериментальные данные (символы) и теоретическое моделирование (сплошные линии соответствующего цвета) для эффекта оптического выстраивания (оранжевые квадраты), поворота плоскости линейной поляризации (зеленые треугольники) и оптической ориентации (черные круги), измеренные в геометрии Фарадея на энергии детектирования а) $E_{det} = 1.955$ эВ и б) $E_{det} = 1.943$ эВ. Постоянный вклад в эффекте оптического выстраивания а) 8.6%, б) 4.8%.

Определены диапазоны возможных экситонных параметров, позволяющих теоретически описать экспериментальные зависимости эффектов оптического выстраивания и оптической ориентации от величины магнитного поля в геометрии Фарадея: времен продольной и поперечной релаксации псевдоспина (в ансамбле) T_{A1}, T_{A2} , анизотропного расщепления $\hbar\Omega_X$ в нулевом магнитном поле, g -факторов светлого и темного экситона. Значения для крайних значений диапазонов и среднего набора параметров приведены в Таблице 1.

Третья глава посвящена теоретическому описанию вклада светлого экситона в эффекты оптического выстраивания и оптической ориентации экситонов при импульсном возбуждении и определению экситонных параметров из экспериментально измеренных кинетик линейно поляризованной фотолюминесценции при импульсном возбуждении.

Таблица 1 — Наборы параметров светлого экситона, полученные при анализе экспериментальных данных в случае энергии детектирования $E_{det} = 1.955$ эВ в магнитном поле в геометрии Фарадея.

T_{A1} , нс	τ_{A1}^s , нс	τ_{A2}^s , нс	P_0^l	g_A	$\hbar\Omega_X$, мкэВ
0.20	0.26	0.13	0.91	0.034	4.2
0.50	1.13	0.40	0.37	0.014	1.7
0.85	15.30	0.99	0.22	0.008	1.0

Населенность светлого экситона от времени после резонансного импульсного возбуждения при низкой температуре экспоненциально затухает:

$$N_A(t) = N_0 \exp(-t/\tau_A). \quad (22)$$

Приводятся зависимости от времени продольной и поперечной эффективному магнитному полю Ω_A компонент среднего псевдоспина светлого экситона после импульсного возбуждения:

$$\begin{aligned} S_{A1}(t) &= \frac{(\mathbf{S}_A^0 \Omega_A) \Omega_A}{\Omega_A^2} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{A1}^s}\right) + S_A^{\text{eq}} \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_{A1}^s}\right)\right), \\ S_{A2}(t) &= \left(\frac{\Omega_A \times \mathbf{S}_A^0}{\Omega_A} \sin(\Omega_A t) + \frac{\Omega_A \times [\mathbf{S}_A^0 \times \Omega_A]}{\Omega_A^2} \cos(\Omega_A t)\right) \exp\left(-\frac{t}{\tau_{A2}^s}\right). \end{aligned} \quad (23)$$

Получены выражения для вклада светлого экситона как от одиночного наноплатлета (или ориентированного ансамбля), так и от изотропно ориентированного в плоскости подложки ансамбля в кинетики эффектов оптического выстраивания, поворота плоскости линейной поляризации и оптической ориентации.

$$\begin{aligned} P_{lA}^l(t) &= \frac{P_0^l}{2} \frac{\Omega_X^2}{\Omega_A^2} e^{-\frac{t}{\tau_{A1}^s}} + \frac{P_0^l}{2} \left(1 + \frac{\Omega_Z^2}{\Omega_A^2}\right) e^{-\frac{t}{\tau_{A2}^s}} \cos(\Omega_A t) = P_{l1}^l(B, t) + P_{l2}^l(B, t), \\ P_{l'A}^l(t) &= P_0^l \frac{\Omega_Z}{\Omega_A} \sin(\Omega_A t) e^{-\frac{t}{\tau_{A2}^s}}, \\ P_{cA}^c(t) &= P_0^c \left(\frac{\Omega_Z}{\Omega_A} e^{-\frac{t}{\tau_{A1}^s}} + \frac{\Omega_X}{\Omega_A^2} e^{-\frac{t}{\tau_{A2}^s}} \cos(\Omega_A t)\right). \end{aligned} \quad (24)$$

В качестве иллюстрации на Рисунке 5 приведены серии полученных зависимостей исследуемых эффектов в отсутствие магнитного поля, при $B = 3$ Тл и $B = 6$ Тл. С ростом поля в эффекте оптического выстраивания начинает доминировать осциллирующая часть $P_{l2}^l(B, t)$, подавляя при этом осциллирующий вклад в эффект оптической ориентации. Это связано с преобразованием собственных состояний гамильтониана из линейно поляризованных компонент в циркулярные, релаксация между которыми определяет экспоненциально затухающий вклад без осцилляций $\sim e^{-t/\tau_{A1}^s}$. В ненулевом магнитном поле появляется поворот плоскости линейной поляризации с максимумом при $\tan(\Omega_A t_{\max}) = \Omega_A \tau_{A2}^s$.

Измеренные экспериментальные зависимости степени линейной поляризации фотолуминесценции от времени в магнитных полях до 6 Тл в геометрии Фарадея удалось суммой нескольких вкладов от экситонов, имеющих разные времена жизни [A3]. Таким образом удается выделить вклады, связанные с излучением светлого и темного экситонов, и определить времена их продольной

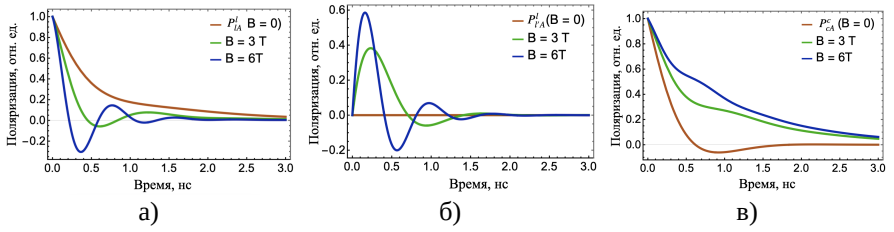


Рисунок 5 — Кинетики эффектов а) оптического выстраивания, б) поворота плоскости линейной поляризации и в) оптической ориентации, нормированные на величину эффекта оптического выстраивания в начальный момент времени от ансамбля изотропно ориентированных наноплателетов при $B = 0$ Тл, $B = 3$ Тл и $B = 6$ Тл. Зависимости построены для параметров из работы при $T_{A1} = 0.5$ нс [A1].

релаксации: $\tau_{A1}^s = 4.5$ нс для светлого экситона и $\tau_{F1}^s > 60$ нс для темного экситона.

В экспериментально измеренных временных зависимостях оптического выстраивания и оптической ориентации осцилляции не наблюдались на всем времени жизни фотолюминесценции и во всем диапазоне магнитных полей. Это позволяет сделать вывод о том, что скорость поперечной релаксации как светлого, так и темного экситонов не более составляет 0.3 нс, что соответствует временному разрешению экспериментальной установки. Такое ускорение поперечной релаксации (дефазировки) $\tau_{A2}^s < 0.3$ нс по сравнению с наблюдаемым временем продольной релаксации $\tau_{A1}^s = 4.5$ нс может быть связано с сильной внутренней анизотропией времен продольной и поперечной спиновой релаксации в одиночном наноплателете и/или с разбросом значений параметров в ансамбле наноплателетов. Учет флуктуаций экситонных параметров по ансамблю позволяет ускорить спиновую дефазировку, препятствующую экспериментальному наблюдению осцилляций. Получены выражения для эффектов оптического выстраивания и ориентации в случае наличия разброса анизотропного расщепления в нулевом магнитном поле $\hbar\Omega_X$ и g -фактора светлого экситона g_A . Например, при нормальном распределении со средним значением расщепления $\hbar\Omega_{X0}$ и дисперсией σ_x

$$f_x(\hbar\Omega_X) = \frac{1}{\sigma_x \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(\hbar\Omega_X - \hbar\Omega_{X0})^2}{2\sigma_x^2}}, \quad (25)$$

для эффекта оптического выстраивания и поворота плоскости линейной поляризации выражения принимают вид:

$$P_{lA}^l(t) = \frac{P_0^l}{2} \frac{\Omega_{X0}^2}{\Omega_{A0}^2} e^{-\frac{t}{\tau_{A1}^s}} + \frac{P_0^l}{2} \left(\cos(\Omega_{A0}t) + \frac{\Omega_Z^2}{\Omega_{A0}^2} \left(\cos(\Omega_{A0}t) + \frac{2\Omega_{X0}^2 \sigma_x^2 t}{\Omega_{A0}^3} \sin(\Omega_{A0}t) \right) \right) e^{-\frac{t}{\tau_{A2}^s}} e^{-\frac{\Omega_{X0}^2 \sigma_x^2 t^2}{2\Omega_{A0}^2}}, \quad (26)$$

$$P_{lA}^l(t) = P_0^l \frac{\Omega_Z}{\Omega_{A0}} \left(\sin(\Omega_{A0}t) - \frac{\Omega_{X0}^2 \sigma_x^2 t}{\Omega_{A0}^3} \cos(\Omega_{A0}t) \right) e^{-\frac{t}{\tau_{A2}^s}} e^{-\frac{\Omega_{X0}^2 \sigma_x^2 t^2}{2\Omega_{A0}^2}}, \quad (27)$$

где $\Omega_{A0} = \sqrt{\Omega_{X0}^2 + \Omega_Z^2}$.

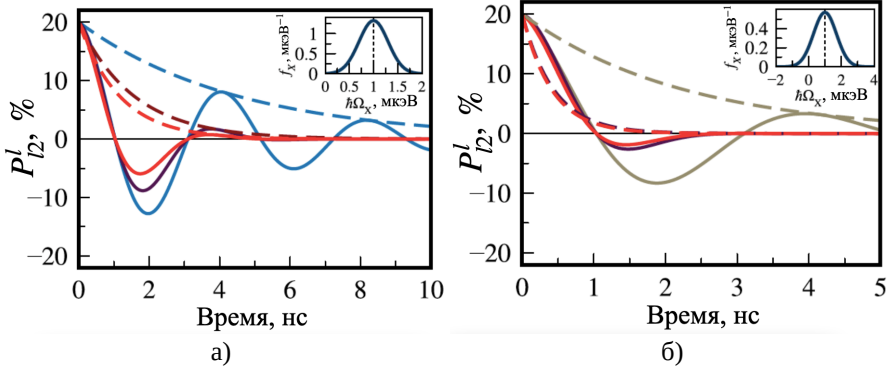


Рисунок 6 — Зависимость от времени осциллирующей части эффекта оптического выстраивания $P_{l2}^l(B = 0, t, \sigma_X)$ со средним значением $\hbar\Omega_{X0} = 1$ мкЭВ и а) $\sigma_X = 0.3$ мкЭВ, б) $\sigma_X = 0.7$ мкЭВ. Сплошная синяя линия рассчитана при $\tau_{A2}^s = \tau_{A1}^s = 4.5$ нс без учета флуктуаций (пунктирная синяя линия соответствует затуханию амплитуды как $\exp(-t/\tau_{A2}^s)$). Для серой линии $\tau_{A2}^s = \tau_{A1}^s/2 = 2.25$ нс. Сплошные фиолетовые и красные линии рассчитаны с усреднением с функцией распределения f_x , показанной на вставках, при $\tau_{A2}^s = \tau_{A1}^s = 4.5$ нс (фиолетовые линии) и $\tau_{A2}^s = \tau_{A1}^s/2 = 2.25$ нс (красные линии). Соответствующие пунктирные линии аппроксимируют экспоненциальное падение амплитуды колебаний с а) $\tau_{A2}^{s*} = 1.6$ нс и б) $\tau_{A2}^{s*} = 0.44$ нс для фиолетовых линий и а) $\tau_{2A}^{s*} = 1.1$ нс и б) $\tau_{2A}^{s*} = 0.41$ нс для красных.

На Рисунке 6 показана осциллирующая часть эффекта оптического выстраивания в нулевом магнитном поле $P_{l2}^l(B = 0, t)$. В качестве средней частоты осцилляций выбрана $\Omega_{X0} = 1.5$ нс⁻¹, что соответствует $\hbar\Omega_{X0} = 1$ мкЭВ. На графиках в отсутствие флуктуаций ($\sigma_x = 0$) амплитуда колебаний падает со временем (а) $\tau_{A2}^s = 4.5$ нс или со временем (б) $\tau_{s2} = \tau_{s1}/2 = 2.25$ нс при наличии анизотропии в одиночном наноплателете (пунктирная синяя и серая линии).

С учетом разброса анизотропного расщепления $\hbar\Omega_X$ при (а) $\sigma_X = 0.3$ мкэВ (так, что $\hbar\Omega_X > 0$) число наблюдаемых колебаний уменьшается практически до одного периода, как показано сплошными фиолетовыми (для $\tau_{s2} = \tau_{s1}$) и сплошными красными (для $\tau_{s2} = \tau_{s1}/2$) линиями. Однако если аппроксимировать спад амплитуды как $\exp(-t/\tau_{A2}^{s*})$, то минимальное время поперечной релаксации в ансамбле для всего диапазона параметров из Таблицы 1 оказывается недостаточно быстрым ($\tau_{A2}^{s*} \geq 0.7$ нс). Таким образом, если не учитывать смену знака анизотропного расщепления, то и в нулевом магнитном поле осцилляции значительно подавить при имеющихся параметрах не удастся.

В случае больших флуктуаций (б) $\sigma_X = 0.7$ мкэВ (допускающих $\hbar\Omega_X < 0$) амплитуда осцилляций затухает с $\tau_{s2}^* \approx 0.4 - 0.5$ нс. Для расщепления $\hbar\Omega_X^0 = 2.5$ мкэВ получаются времена $\tau_{s2}^* \approx 0.2 - 0.3$ нс. Наличие анизотропного расщепления разного знака в одиночных наноплателетах может быть связано с наличием двух вкладов в обменное взаимодействие, имеющих противоположные знаки. Один из вкладов обусловлен анизотропией в плоскости дальнедействующего обменного взаимодействия $\hbar\Omega_X > 0$, второй – анизотропией в плоскости кубического по угловому моменту дырки вклада в короткодействующее обменное взаимодействие. Последний вклад может быть отрицательным, что позволит слагаемым частично или полностью компенсировать друг друга.

Таким образом, быстрая спиновая дефазировка светлого экситона в течение первых 0.3 нс, может быть обусловлена либо очень быстрой поперечной релаксацией в отдельных наноплателетах, вызванной неизвестными механизмами, либо сильными флуктуациями анизотропного расщепления, связанными с анизотропией как дальнедействующего, так и короткодействующего обменных взаимодействий.

Четвертая глава посвящена исследованию вклада темного экситона в эффекты оптического выстраивания и оптической ориентации. Приведено описание механизма, позволяющего передачу линейно-поляризованных компонент псевдоспина от светлого экситона темному и сохранение при излучении линейной поляризации.

Смешивание состояний светлого и темного экситонов обеспечивается переворотом спина электрона в экситоне. Такое возмущение может быть сведено к присутствию реального или эффективного магнитного поля, поперечного оси с квантования наноплателета $\mathbf{b} = (b \cos(\varphi), b \sin(\varphi), 0)$, где φ – угол между направлением поля $\mathbf{b}$ и осью X наноплателета, как показано на Рисунке 7 (б). Источником флуктуирующего поля могут являться парамагнитные центры на поверхности (например, оборванные связи, которые не пассивированы органическими лигандами [11]). Переворот спина электрона в экситоне, обеспечивающийся его обменным взаимодействием с парамагнитными центрами, реализует связь между циркулярными компонентами светлого и темного экситона: передачу компонент псевдоспина от светлого экситона к темному и

сохранение циркулярной поляризации при излучательной рекомбинации темного экситона $P_{CF} = 2S_{FZ}$. При этом для передачи линейно-поляризованных компонент псевдоспина и для линейно поляризованной излучательной рекомбинации требуется анизотропия магнитного поля в плоскости наноплателета, то есть наличие выделенного направления в каждый отдельный момент времени.

Связь светлого и темного экситонов как при релаксации, так и при высвечивании выражается через тензор $\hat{G}_{FA}$, который зависит от направления поля φ и имеет вид:

$$\hat{G}_{FA}(\varphi) = \begin{pmatrix} \cos(2\varphi) & \sin(2\varphi) & 0 \\ -\sin(2\varphi) & \cos(2\varphi) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (28)$$

Направление флуктуирующего поля φ изменяется со временем, однако при этом для появления эффекта оптического выстраивания темного экситона важно, чтобы на масштабе времени его жизни $\tau_F \sim 200$ нс угол φ изменился незначительно. Подобное поведение характерно для намагнитченности оборванных связей [21]. Другим источником возмущения может выступать долгоживущее ядерное поле ионов Cd [22; 23].

Населенность состояний темного экситона в стационарном случае при низкой температуре и постоянной накачке светлого экситона и в зависимости от времени при резонансном импульсном возбуждении, принимают вид:

$$N_F^0 = G_0 \tau_A \gamma_0 \tau_F = N_A^0 \gamma_0 \tau_F, \quad (29)$$

$$N_F(t) = \frac{N_0 \tau_A \gamma_0 \tau_F}{\tau_F - \tau_A} \left(\exp\left(-\frac{t}{\tau_F}\right) - \exp\left(-\frac{t}{\tau_A}\right) \right). \quad (30)$$

Компоненты псевдоспина, параллельная и перпендикулярная направлению эффективного магнитного поля Ω_F , связанного с расщеплением в нулевом магнитном поле и внешним полем в геометрии Фарадея, в стационарном случае и на временах $t \gg \tau_A$ выражаются следующим образом:

$$S_{F1} = \frac{T_{F1}}{\tau_F} \frac{(\mathbf{S}_F^0 \cdot \Omega_F) \Omega_F}{\Omega_F^2} + \frac{T_{F1}}{\tau_{F1}^s} \frac{\mathbf{P}_F^{\text{eq}}}{2}, \quad (31)$$

$$S_{F2} = \frac{T_{F2}}{\tau_F} \frac{T_{F2}}{1 + \Omega_F^2 T_{F2}^2} \left(\Omega_F \times \mathbf{S}_F^0 + \frac{\Omega_F \times [\mathbf{S}_F^0 \times \Omega_F]}{T_{F2} \Omega_F^2} \right),$$

$$S_{F1}(t \gg \tau_A) = \frac{(\bar{\mathbf{S}}_F^0 \cdot \Omega_F) \Omega_F}{\Omega_F^2} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{F1}^s}\right) + \frac{\mathbf{P}_F^{\text{eq}}}{2} \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_{F1}^s}\right)\right), \quad (32)$$

$$S_{F2}(t \gg \tau_A) = \left(\frac{\Omega_F \times \bar{\mathbf{S}}_F^0}{\Omega_F} \sin(\Omega_F t) + \frac{\Omega_F \times [\bar{\mathbf{S}}_F^0 \times \Omega_F]}{\Omega_F^2} \cos(\Omega_F t) \right) \exp\left(-\frac{t}{\tau_{F2}^s}\right),$$

где $\bar{\mathbf{S}}_F^0 = \hat{G}^{AF} \mathbf{S}_A^{\text{ss}} = (S_{AX}^{\text{ss}} \cos(2\varphi) - S_{AY}^{\text{ss}} \sin(2\varphi), S_{AX}^{\text{ss}} \sin(2\varphi) + S_{AY}^{\text{ss}} \cos(2\varphi), S_{AZ}^{\text{ss}})$ и введены продольное и поперечное эффективному магнитному полю Ω_F времена жизни псевдоспина темного экситона

$$\frac{1}{T_{F1}} = \frac{1}{\tau_F} + \frac{1}{\tau_{F1}^s}, \quad \frac{1}{T_{F2}} = \frac{1}{\tau_F} + \frac{1}{\tau_{F2}^s}. \quad (33)$$

Рассмотрен случай как фиксированного направления поля относительно собственных осей наноплателета, так и равномерного распределения угла φ по ансамблю. В используемых терминах внешнее магнитное поле в плоскости образца, то есть в геометрии Фойгта, задает прямую связь между углами $\varphi - \alpha = \text{const}$.

Получены выражения для вклада темного экситона в эффекты оптического выстраивания и оптической ориентации экситонов для $\varphi = 0$ и при равномерно случайно распределенном угле φ при постоянном возбуждении в стационарном режиме, а также при импульсном возбуждении на временах, превышающих время жизни светлого экситона $\tau_A \sim 1$ нс. Выражения получены с учетом анизотропии времени релаксации псевдоспина темного экситона, наличие которой обусловлено отсутствием в эксперименте осцилляций поляризации фотolumинесценции на временах больше времени жизни светлого экситона, когда все еще наблюдается экспоненциальный спад поляризации с характерным временем порядка 50 нс.

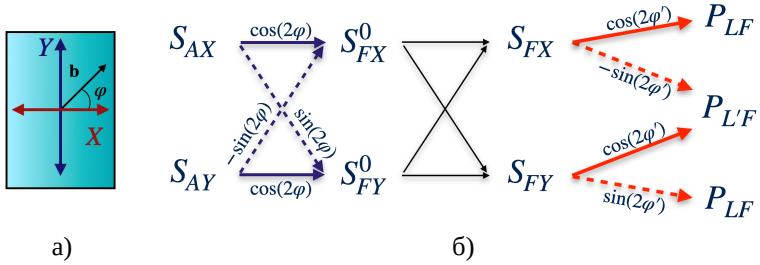


Рисунок 7 — а) Внутреннее магнитное поле в плоскости наноплателета **b**, ориентированное под углом φ относительно оси X наноплателета. б) Схема передачи, линейно поляризованных компонент псевдоспина светлого экситона S_X, S_Y компонентам темного экситона S_{FX}^0, S_{FY}^0 с последующим высвечиванием из состояния темного экситона.

Схема передачи, играющей роль накачки темного экситона, линейно поляризованных компонент псевдоспина светлого экситона S_X, S_Y компонентам темного экситона S_{FX}^0, S_{FY}^0 , приведена на Рисунке 7 (б). При излучении темного экситона после усреднения по φ не обнуляются вклады от P_{LF} и $P_{L'F}$, содержащие $\cos^2(\varphi)$ или $\sin^2(\varphi)$.

В качестве примера, приведем выражения для вклада темного экситона в эффекты оптического выстраивания и оптической ориентации после усреднения

по φ в стационарные зависимости от магнитного поля в геометрии Фарадея

$$P_{lF}^l = \frac{P_{lA}^l}{2} \left(\frac{T_{F1}}{\tau_F} \frac{\Omega_{FX}^2}{\Omega_F^2} + \frac{T_{F2}}{2\tau_F} \frac{1}{1+\Omega_F^2 T_{F2}^2} \left(1 + \frac{\Omega_{FZ}^2}{\Omega_F^2} \right) \right) - P_{l'A}^l \frac{T_{F2}}{\tau_F} \frac{\Omega_{FZ} T_{F2}}{1+\Omega_F^2 T_{F2}^2}, \quad (34)$$

$$P_{l'F}^l = P_{l'A}^l \left(\frac{T_{F1}}{\tau_F} \frac{\Omega_{FX}^2}{\Omega_F^2} + \frac{T_{F2}}{2\tau_F} \frac{1}{1+\Omega_F^2 T_{F2}^2} \left(1 + \frac{\Omega_{FZ}^2}{\Omega_F^2} \right) \right) + P_{lA}^l \frac{T_{F2}}{\tau_F} \frac{\Omega_{FZ} T_{F2}}{1+\Omega_F^2 T_{F2}^2}, \quad (35)$$

$$P_{cF}^c = P_{cA}^c \left(\frac{T_{F1}}{\tau_F} \frac{\Omega_{FZ}^2}{\Omega_F^2} + \frac{T_{F2}}{\tau_F} \frac{\Omega_{FX}^2}{\Omega_F^2} \frac{1}{1+\Omega_F^2 T_{F2}^2} \right). \quad (36)$$

а также а зависимости от времени на больших временах $t \gg \tau_A$ при импульсном возбуждении состояний светлого экситона

$$P_{lF}^l(t) = \frac{P_{lA}^l}{2} \left(\frac{\Omega_{FX}^2}{\Omega_F^2} e^{-t/\tau_{sF1}} + \left(1 + \frac{\Omega_{FZ}^2}{\Omega_F^2} \right) \cos(\Omega_F t) e^{-t/\tau_{sF2}} \right) - P_{l'A}^l \frac{\Omega_{FZ}}{\Omega_F} \sin(\Omega_F t) e^{-t/\tau_{sF2}}, \quad (37)$$

$$P_{l'F}^l(t) = P_{l'A}^l \left(\frac{\Omega_{FX}^2}{\Omega_F^2} e^{-t/\tau_{sF1}} + \left(1 + \frac{\Omega_{FZ}^2}{\Omega_F^2} \right) \cos(\Omega_F t) e^{-t/\tau_{sF2}} \right) + P_{lA}^l \frac{\Omega_{FZ}}{\Omega_F} \sin(\Omega_F t) e^{-t/\tau_{sF2}}, \quad (38)$$

$$P_{cF}^c(t) = P_{cA}^c \left(\frac{\Omega_{FZ}^2}{\Omega_F^2} e^{-t/\tau_{sF1}} + \frac{\Omega_{FX}^2}{\Omega_F^2} \cos(\Omega_F t) e^{-t/\tau_{sF2}} \right). \quad (39)$$

где P_{lA}^l , $P_{l'A}^l$ и P_{cA}^c не зависят от времени и даны выражениями (21).

Оценить g -фактор темного экситона g_F , позволяет связь между g -факторами светлого и темного экситонов: $g_F = 2g_e + g_A$. Для $g_e = 1.67$ и полученного в Главе 2 диапазона g_A получаем для g -фактора темного экситона $g_F = 3.40 \pm 0.05$. Величина g -фактора дырки g_h ($g_{A,F} = \pm g_e - 3g_h$), неизвестная для исследуемых наноплателетов, оказывается $g_h \approx -0.6$, что сравнимо с литературными значениями [14].

Узкий контур эффекта оптического выстраивания соответствует основному вкладу темного экситона. Его полуширина ~ 0.1 мэВ определяется соотношением между расщеплением состояний в отсутствие магнитного поля и g_F и дает значение $\hbar\Omega_{FX} = 19.6 \pm 0.3$ мкэВ.

При обработке узкого контура эффекта оптического выстраивания при постоянной накачке в магнитном поле в геометрии Фарадея было получено $T_{F1} \sim 60$ нс. Большое время жизни спина темного экситона было также получено при обработке кинетики линейной поляризации фотолуминесценции на больших временах с $\tau_{F2}^s \sim 50 - 100$ нс.

Вклад темного экситона в эффект оптической ориентации вносит основной вклад в больших магнитных полях, что также учтено при моделировании экспериментальных данных в Главе 2.

В **заключении** приведены основные результаты работы:

1. Построена теоретическая модель для описания эффектов оптического выстраивания и оптической ориентации экситонов в ансамбле коллоидных наноплателетов, наблюдавшихся впервые для подобных структур.
2. Проанализированы прецессия и релаксация псевдоспинов светлого и темного экситона в магнитном поле в геометрии Фарадея с учетом анизотропные расщепления экситонных состояний в отсутствие внешнего магнитного поля, а также анизотропию времен продольной и поперечной релаксации псевдоспинов.
3. Теоретически описаны эффекты оптического выстраивания и оптической ориентации экситонов в ансамбле наноплателетов в магнитном поле в геометрии Фарадея при постоянной накачке и от времени.
4. При низкой температуре фотолюминесценция светлого экситона отвечает за широкий контур в зависимости эффекта оптического выстраивания и оптической ориентации от магнитного поля в геометрии Фарадея. Вклад долгоживущей фотолюминесценции темного экситона проявляется в узком контуре эффекта оптического выстраивания и в небольшом увеличении эффекта оптической ориентации в больших магнитных полях.
5. Определены диапазоны параметров тонкой структуры экситонов в наноплателетах: энергетических расщеплений в нулевом магнитном поле, g -факторов, времен жизни спинов.
6. Теоретически проанализирована природа обнаруженной экспериментально сильной анизотропии времени релаксации (продольной и поперечной) в ансамбле наноплателетов.
7. Предложен и проанализирован механизм активации излучательной рекомбинации темного экситона, позволяющий наблюдать эффект оптического выстраивания темного экситона.
8. Предложено условие наблюдения оптического выстраивания темного экситона за счет флуктуирующего эффективного магнитного поля в плоскости.
9. Получены выражения для вклада темного экситона в кинетику эффектов оптического выстраивания и оптической ориентации на временах, больших времени жизни светлого экситона.

Публикации автора по теме научного доклада

- A1. Optical Alignment and Optical Orientation of Excitons in CdSe/CdS Colloidal Nanoplatelets / O. O. Smirnova [et al.] // *Nanomaterials*. — 2023. — Aug. — Vol. 13, no. 17. — P. 2402.
- A2. *Smirnova, O. O.* Magnetic circular polarization of photoluminescence of an inhomogeneous ensemble of colloidal nanocrystals / O. O. Smirnova, A. A. Golovatenko, A. V. Rodina // *Journal of Physics: Conference Series*. — 2020. — Dec. — Vol. 1697. — P. 012204. — URL: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1697/1/012204>.
- A3. Time-Resolved Exciton Photoluminescence and Its Linear Polarization of an Ensemble of CdSe/CdS Colloidal Nanoplatelets / O. O. Smirnova [et al.] // *Optical Materials*. — 2025. — Feb. — Vol. 159. — P. 116469.
- A4. *Смирнова, О.* Теория эффектов оптического выстраивания и оптической ориентации в коллоидных наноплателетах / О. Смирнова, А. Родина // *Физика*. СПб. — 2021.
- A5. *Smirnova, O.* Photoluminescence polarization of an ensemble of arbitrarily oriented colloidal nanoplatelets / O. Smirnova, A. Rodina // *WE–Heraeus–Seminar Optoelectronic Processes at Nanostructured Interfaces*. — 2022.
- A6. Оптическое выстраивание и оптическая ориентация экситонов в ансамбле коллоидных наноплателетов CdSe/CdS / О. Смирнова [и др.] // *XV Российская конференция по физике полупроводников*. — 2022.
- A7. *Смирнова, О.* Магнито-оптические поляризационные свойства ансамбля и одиночных полупроводниковых наноплателетов CdSe/CdS / О. Смирнова // *Молодежная конференция по физике полупроводников «Зимняя школа 2023»*. — 2023.
- A8. *Смирнова, О.* Кинетика линейной и циркулярной поляризации экситонной фотолуминесценции в коллоидных наноплателетах CdSe/CdS / О. Смирнова, А. Родина // *Совещание по теории твердого тела*. — 2023.
- A9. *Смирнова, О.* Кинетика оптической ориентации и оптического выстраивания экситонов в коллоидных наноплателетах CdSe/CdS / О. Смирнова, А. Родина // *Третья Международная Конференция «Физика конденсированных состояний»*. — 2023.
- A10. *Smirnova, O.* Kinetics of exciton optical alignment and optical orientation effects in an ensemble of colloidal CdSe/CdS nanoplatelets / O. Smirnova, A. Rodina // *Spin Physics, Spin Chemistry and Spin Technology*. — 2023.
- A11. *Смирнова, О.* Эффекты оптического выстраивания и оптической ориентации экситонов в ансамбле коллоидных наноплателетов CdSe/CdS / О. Смирнова, А. Родина // *Всероссийская конференция ВНКСФ*. — 2024.

- A12. Интенсивность и поляризация фотолюминесценции ансамбля коллоидных наноплателетов CdSe/CdS / О. Смирнова [и др.] // Всероссийская конференция по люминесценции LUMOS. — 2024.
- A13. Оптическое выстраивание и оптическая ориентация экситонов в наноплателетах CdSe/CdS при импульсном возбуждении / О. Смирнова [и др.] // Всероссийская конференция по физике полупроводников. — 2024.
- A14. Optical alignment of excitons in ensemble of colloidal CdSe/CdS nanoplatelets / O. Smirnova [et al.] // OECS 17. — 2021.
- A15. Смирнова, О. Теория линейной поляризации фотолюминесценции темного экситона в коллоидных наноплателетах / О. Смирнова, А. Родина // Совещание по теории твердого тела. — 2025.

Список литературы

1. *Efros, A. L.* Nanocrystal Quantum Dots: From Discovery to Modern Development / A. L. Efros, L. E. Brus. — 04/2021.
2. 2D II–VI Semiconductor Nanoplatelets: From Material Synthesis to Optoelectronic Integration / B. T. Diroll [et al.] // Chemical Reviews. — 2023. — Apr. — Vol. 123, no. 7. — P. 3543–3624.
3. Probing the Fluorescence Dipoles of Single Cubic CdSe/CdS Nanoplatelets with Vertical or Horizontal Orientations / F. Feng [et al.] // ACS Photonics. — 2018. — May. — Vol. 5, no. 5. — P. 1994–1999.
4. Spin Physics of Excitons in Colloidal Nanocrystals / A. Rodina [et al.] // Physics of the Solid State. — 2018. — Vol. 60, no. 8. — P. 1537–1553. — URL: www.scopus.com.
5. Spin spectroscopy of dark excitons in CdSe quantum dots to 60 T / E. Johnston-Halperin [et al.] // Phys. Rev. B. — 2001. — Vol. 63, no. 20. — P. 205309. — URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.63.205309>.
6. *Labeau, O.* Temperature dependence of the luminescence lifetime of single CdSe/ZnS quantum dots / O. Labeau, P. Tamarat, B. Lounis // Phys. Rev. Lett. — 2003. — Vol. 90, no. 25. — P. 257404. — URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.90.257404>.
7. Coherent Spin Dynamics of Colloidal Nanocrystals / D. R. Yakovlev [et al.] // Photonic Quantum Technologies. — John Wiley & Sons, Ltd, 2023. — Chap. 15. P. 349–376. — eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/9783527837427.ch15>. — URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/9783527837427.ch15>.

8. Determination of interface preference by observation of linear-to-circular polarization conversion under optical orientation of excitons in type-II GaAs/AlAs superlattices / R. I. Dzhiyev [et al.] // *Phys. Rev. B.* — 1997. — Nov. — Vol. 56, issue 20. — P. 13405—13413. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.56.13405>.
9. *Kusrayev, Y. G.* Optical Orientation of Excitons and Carriers in Quantum Dots / Y. G. Kusrayev // *Semiconductor Science and Technology.* — 2008. — Nov. — Vol. 23, no. 11. — P. 114013. — (Visited on 05/23/2025).
10. *Smirnov, D. S.* Theory of Polarized Photoluminescence of Indirect Band Gap Excitons in Type-I Quantum Dots / D. S. Smirnov, E. L. Ivchenko // *Physical Review B.* — 2023. — Nov. — Vol. 108, no. 19. — (Visited on 05/23/2025).
11. *Rodina, A. V.* Radiative recombination from dark excitons in nanocrystals: Activation mechanisms and polarization properties / A. V. Rodina, A. L. Efros // *Phys. Rev. B.* — 2016. — Apr. — Vol. 93, issue 15. — P. 155427. — URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.93.155427>.
12. Surface spin magnetism controls the polarized exciton emission from CdSe nanoplatelets / E. V. Shornikova [et al.] // *Nature Nanotechnology.* — 2020. — Jan. — Vol. 15, no. 4. — P. 277—282. — URL: <https://doi.org/10.1038/s41565-019-0631-7>.
13. Addressing the exciton fine structure in colloidal nanocrystals: the case of CdSe nanoplatelets / E. V. Shornikova [et al.] // *Nanoscale.* — 2018. — Vol. 10, no. 2. — P. 646—656. — URL: <https://doi.org/10.1039/c7nr07206f>.
14. Electron and Hole G-Factors and Spin Dynamics of Negatively Charged Excitons in CdSe/CdS Colloidal Nanoplatelets with Thick Shells / E. V. Shornikova [et al.] // *Nano Letters.* — 2018. — Jan. — Vol. 18, no. 1. — P. 373—380.
15. Polarized emission of CdSe nanocrystals in magnetic field: the role of phonon-assisted recombination of the dark exciton / G. Qiang [et al.] // *Nanoscale.* — 2021. — Vol. 13, issue 2. — P. 790—800. — URL: <http://dx.doi.org/10.1039/D0NR07117J>.
16. Band-edge exciton in quantum dots of semiconductors with a degenerate valence band: Dark and bright exciton states / A. L. Efros [et al.] // *Phys. Rev. B.* — 1996. — Vol. 54, no. 7. — P. 4843—4856. — URL: <http://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.54.4843>.
17. *Lampel, G.* Nuclear dynamic polarization by optical electronic saturation and optical pumping in semiconductors / G. Lampel // *Physical Review Letters.* — 1968. — Vol. 20, no. 10. — P. 491—493. — URL: www.scopus.com.
18. Magneto-Optics of Excitons Interacting with Magnetic Ions in CdSe/CdMnS Colloidal Nanoplatelets / E. Shornikova [et al.] // *ACS Nano.* — 2020. — June. — Vol. XXXX.

19. *Ivchenko, E. L.* Superlattices and Other Heterostructures: Symmetry and Optical Phenomena / E. L. Ivchenko, G. E. Pikus. — Springer Berlin Heidelberg, 1997. — URL: <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-60650-2>.
20. *Goupalov, S.* Anisotropy-induced exchange splitting of exciton radiative doublet in CdSe nanocrystals / S. Goupalov // Phys. Rev. B. — 2006. — Vol. 74, no. 11. — P. 113305. — URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.74.113305>.
21. Magnetic polaron on dangling bond spins in CdSe colloidal nanocrystals / L. Biadala [et al.] // Nat. Nanotechnol. — 2017.
22. Subsecond nuclear spin dynamics in n-GaAs / P. S. Sokolov [et al.] // Physical Review B. — 2019. — Feb. — Vol. 99, no. 7. — URL: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.99.075307>.
23. Nuclear spin relaxation mediated by donor-bound and free electrons in wide CdTe quantum wells / B. F. Gribakin [et al.] // Physical Review B. — 2024. — May. — Vol. 109, no. 19. — URL: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.109.195302>.