

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ им. А. Ф. ИОФФЕ
Российской академии наук

На правах рукописи

РОДИНА Анна Валерьевна

**ОПТИЧЕСКИЕ И СПИНОВЫЕ ЯВЛЕНИЯ
В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ КОЛЛОИДНЫХ НАНОКРИСТАЛЛАХ**

01.04.10 – физика полупроводников

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Санкт-Петербург – 2016

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук

Официальные оппоненты:

Арсеев Петр Иварович, доктор физико-математических наук, член-корреспондент РАН, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук, главный научный сотрудник лаборатории теории твердого тела.

Кулаковский Владимир Дмитриевич, доктор физико-математических наук, член-корреспондент РАН, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела Российской академии наук, заведующий лабораторией неравновесных электронных процессов, заместитель директора по научной работе.

Тиходеев Сергей Григорьевич, доктор физико-математических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, заведующий лабораторией теории полупроводниковых наноструктур.

Ведущая организация: **Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Санкт-Петербургский Государственный Университет**

Защита состоится "17" ноября 2016 г. в 10⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 002.205.02 при ФТИ им. А.Ф. Иоффе по адресу: 194021, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 26.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе РАН и на сайте <http://www.ioffe.ru/>.

Отзывы об автореферате в двух экземплярах, заверенные печатью, просьба высылать по вышеуказанному адресу на имя ученого секретаря диссертационного совета.

Автореферат разослан " " " " 2016 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
доктор физико-математических наук

Л.М. Сорокин

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования. Полупроводниковые коллоидные нанокристаллы в стекле [1, 2] и в водном растворе [3] были впервые синтезированы более 30 лет назад. Их оптические исследования положили начало новой области – физики полупроводниковых нульмерных структур, или квантовых точек. Современные технологии позволяют выращивать полупроводниковые нанокристаллы и композитные наноструктуры на их основе различной формы: сферические нанокристаллы, гетеронанокристаллы ядро-оболочка и сферические квантовые ямы с плавными и резкими гетероинтерфейсами, вытянутые нанопалочки (нанороды) и гетеронанокристаллы ядро-нанород, плоские двумерные квантовые ямы (наноплателеты) и гетеронанокристаллы ядро-наноплателет. В настоящее время интерес к исследованиям полупроводниковых коллоидных нанокристаллов обусловлен как фундаментальным характером возникающих задач и описываемых явлений, так и широким спектром и бурным развитием их практических применений в оптоэлектронике, биологии и медицине [4–6].

От других низкоразмерных структур, например, эпитаксиальных квантовых точек, коллоидные нанокристаллы отличает пространственная локализация носителей в очень малом объёме, обусловленная их характерными размерами порядка 1-5 нм, а также высокие потенциальные и диэлектрические барьеры. Такая локализация приводит не только к ярко выраженным эффектам размерного квантования и зависящим от размера оптическим свойствам, но и к усилению всех взаимодействий между носителями заряда, в том числе спин-зависимых. В сферических полупроводниковых нанокристаллах формируется дискретный энергетический спектр носителей заряда с симметрией электронных состояний, подобной симметрии электронных оболочек в атомах [7, 8]. В режиме сильного размерного квантования пространственное ограничение носителей заряда приводит к усилению роли обменных взаимодействий и увеличению расщеплений тонкой структуры экситонов [9, 10] по сравнению с объемными материалами и другими низкоразмерными структурами. При этом основное состояние экситона, преимущественно заселенное при низких температурах, является

оптически запрещенным (темным) и ответственно за большие времена жизни фотолюминесценции [9]. Хотя экспериментальные исследования долгоживущей фотолюминесценции темного экситона в коллоидных нанокристаллах начались уже более 20 лет назад [11–13], механизмы ее активации и поляризационные свойства до сих пор однозначно не установлены.

Наряду с эффектами сильного размерного квантования, оптические и спиновые свойства полупроводниковых коллоидных нанокристаллов определяются взаимодействием носителей с поверхностью нанокристаллов. Свойства поверхности играют большую роль для нанокристаллов малого размера и зависят от условий их синтеза, стабилизации и пассивации поверхности [14]. Роль поверхности может проявляться в модификации энергетических спектров носителей, влиянии на радиационную и нерадиационную рекомбинацию экситонов, а также в модификации спиновых и магнитных свойств нанокристаллов.

Первые расчеты эффектов размерного квантования в полупроводниковых нанокристаллах были выполнены в рамках однозонной модели эффективной массы [7, 15]. В настоящее время многозонный $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ метод эффективной массы и приближение огибающих волновых функций широко применяются для описания оптических свойств низкоразмерных полупроводниковых наноструктур [16]. К числу его достоинств относятся в первую очередь возможность построения и анализа физических моделей, приводящие не только к количественным результатам, но и к качественному пониманию и возможности предсказания новых явлений и процессов. Несмотря на успехи метода, вопрос об обоснованности его применения к структурам с резкими границами, характеризуемым значительным изменением потенциала на расстояниях порядка постоянной решетки, остается открытым. В наибольшей степени это относится к случаю полупроводниковых нанокристаллов с резкими и почти непроницаемыми потенциальными барьерами на поверхности. Для учета эффектов межзонного взаимодействия, усиливающихся в режиме сильного размерного квантования и индуцированных влиянием поверхности, необходима глубокая ревизия многозонной $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ модели эффективной массы в применении к гетероструктурам, включающая в себя последовательный вывод обобщенных граничных условий для оги-

бающих волновых функций на гетерогранице или поверхности.

Таким образом, полупроводниковые коллоидные нанокристаллы представляют собой уникальные объекты для исследования фундаментальных свойств носителей заряда, их спин-зависимых взаимодействий и взаимодействий со светом в условиях сильного размерного квантования и близости поверхности, что и определяет **актуальность** темы диссертации.

Целью работы является теоретическое исследование оптических и спиновых явлений, обусловленных сильным размерным квантованием носителей и их взаимодействием с поверхностью в нанокристаллах кубических и гексагональных полупроводников.

Теоретическая и практическая значимость. В рамках решения общей фундаментальной проблемы были сформулированы и решены конкретные научные задачи, направленные как на исследование фундаментальных свойств носителей в условиях сильного пространственного ограничения, так и на качественное понимание и количественное описание актуальных экспериментальных данных. Часть исследований проводилась в тесном контакте с экспериментаторами, в том числе и на этапе планирования новых экспериментальных исследований для проверки предложенных автором теорий и моделей. Все результаты и выводы работы являются оригинальными.

Научная новизна работы состоит в разработке теории оптических и спиновых явлений в полупроводниковых коллоидных нанокристаллах. Исследованы симметрия и размерная зависимость энергетических уровней носителей заряда и правила отбора для оптических переходов между этими уровнями в сферических и эллипсоидальных нанокристаллах. Предложены обобщенные граничные условия для восьмизонной $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ модели эффективной массы, позволяющие корректно применять эту модель для наноструктур с резкими границами и учитывать влияние поверхности на оптические свойства нанокристаллов малого размера. Изучена тонкая структура многочастичных экситонных комплексов (трионов и биэкситонов) в нанокристаллах и определены правила отбора для излучательных оптических переходов. Аналитические результаты получены в общем виде и применимы также к описанию экситонно-примесных комплексов в

объемных полупроводниках. Построена теория спиновой релаксации отрицательно заряженных трионов в магнитном поле. Построена общая теория активации излучательной рекомбинации темного экситона в нанокристаллах. Предложен новый механизм активации темного экситона, основанный на обменном взаимодействии со спинами оборванных связей на поверхности нанокристалла. Определены соответствующие различным механизмам активации поляризационные свойства рекомбинации и построена теория линейной и магнитоиндуцированной циркулярной поляризации фотолуминесценции в ансамбле произвольно ориентированных нанокристаллов. Теоретически предсказано и исследовано новое явление: возникновение макроскопического магнитного момента в немагнитных нанокристаллах в результате динамической поляризации спинов оборванных связей на поверхности нанокристалла и формирования поверхностного магнитного полярона.

Положения, выносимые на защиту:

Положение 1. В полупроводниковых нанокристаллах, имеющих форму эллипсоида вращения, нижний уровень размерного квантования дырки с моментом $3/2$ расщепляется на состояния с проекцией момента $\pm 3/2$ и $\pm 1/2$ на ось анизотропии. Величина расщепления пропорциональна степени эллиптичности нанокристалла и энергии уровня, зависит от отношения масс легкой и тяжелой дырок, а также от профиля пространственно-ограничивающего потенциала.

Положение 2. В сферических нанокристаллах с резким непроницаемым потенциальным барьером на поверхности имеется, наряду с объемным, поверхностное смешивание состояний валентной зоны и зоны проводимости, которое описывается дополнительным параметром в обобщенном граничном условии и приводит к спин-орбитальному расщеплению уровней и поверхностному вкладу в эффективный магнитный момент электрона.

Положение 3. Обменное взаимодействие спина электрона и спина оборванной связи на поверхности нанокристалла активирует излучательную рекомбинацию темного экситона ± 2 , поляризованную перпендикулярно оси анизотропии. Взаимодействие с акустическими фононами активирует излучательную рекомбинацию темного экситона ± 2 , поляризованную параллельно оси анизотропии.

Положение 4. Существует критическая температура решетки, ниже которой оптическое возбуждение и излучательная рекомбинация темного экситона, сопровождающаяся переворотом спина оборванной связи, приводит к динамической поляризации спинов и формированию поверхностного магнитного полярона. Излучательная рекомбинация темного экситона в поляронном состоянии подавляется.

Положение 5. Степень линейной (при линейно поляризованном возбуждении) или магнитоиндуцированной циркулярной поляризации фотолюминесценции ансамбля произвольно ориентированных нанокристаллов при низких температурах определяется анизотропией локального электрического поля и механизмом активации излучательной рекомбинации темного экситона.

Положение 6. Люминесценция фотозаряженных гетеронанокристаллов ядро-оболочка CdSe/CdS с большой толщиной оболочки определяется рекомбинацией отрицательно заряженных трионов. При низких температурах локализация обоих электронов определяется кулоновским притяжением к дырке, локализованной внутри ядра CdSe, и электроны не взаимодействуют с внешней поверхностью нанокристалла.

Положение 7. Скорость спиновой релаксации между зеемановскими подуровнями отрицательно заряженных трионов с проекциями момента дырок $\pm 3/2$ на ось анизотропии в гетеронанокристаллах CdSe/CdS увеличивается в магнитном поле за счет подмешивания состояний дырок с проекциями $\pm 1/2$ поперечной компонентой поля. Максимальная скорость достигается в нанокристаллах, ось которых ориентирована перпендикулярно магнитному полю.

Апробация работы: Результаты исследований, вошедших в диссертацию, докладывались автором на I, IX, X, XI и XII Российских конференциях по физике полупроводников (Н. Новгород 1993, Новосибирск-Томск 2009, Н. Новгород 2011, С.-Петербург 2013, Звенигород 2015 (приглашенный доклад)), 14 и 17 международных конференциях по соединениям II-VI (С. Петербург 2009, Париж 2015 (приглашенный доклад)), 26 международной конференции по физике полупроводников (Эдинбург 2002), 1 и 8 международных конференциях по квантовым точкам (Мюнхен 2000, Пи-

за 2014), международных симпозиумах "Наноструктуры: физика и технология"(С. Петербург 2013, 2104, 2015), международных симпозиумах "Нанопизика и наноэлектроника"(Н. Новгород 2014, 2015), международной конференции "30-летие квантовых точек"(Париж 2014), конференциях материаловедческого исследовательского общества (MRS, Бостон 2001) и европейского материаловедческого исследовательского общества (e-MRS, Страсбург 2000), конференции немецкого физического общества (DPG, Гамбург 2000), международном семинаре "Наноразмерные ансамбли полупроводниковых нанокристаллов, наночастиц металлов и отдельных молекул: теория, эксперимент и применение"(Дрезден 2015), международной конференции "Спиновая физика, спиновая химия, спиновая технология"(С. Петербург 2015), 18-й Российской молодежной конференции по физике и астрономии (С. Петербург 2015 (приглашенный доклад)), на школьном совещании "Спиновая физика"(ФТИ им. А. Ф. Иоффе, 2014) и совещании "Теоретическая физика"(ФТИ им. А. Ф. Иоффе, 2016). Результаты исследований докладывались и обсуждались на семинарах ФТИ им. А. Ф. Иоффе, Санкт-Петербургского государственного университета, Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ», Технических университетов Берлина, Мюнхена и Дортмунда, Вальтер-Шоттки Института Мюнхена, Университетов Гиссена, Мюнхена и Гамбурга (Германия), Университета Женевы (Швейцария), Массачусетского института технологии (MIT, Бостон, США), исследовательской лаборатории NRL (Вашингтон, США), Неелевского Института CNRS (Гренобль, Франция), исследовательского института ESPCI (Париж, Франция). Циклы работ, вошедшие в диссертацию, докладывались А.В. Родиной на конкурсах и были удостоены премии за лучшую научную работу ФТИ им. А.Ф. Иоффе в 2003 и в 2015 годах.

Публикации: В список публикаций по теме диссертации включено 27 работ, из них одна глава в коллективной монографии и 26 статей в реферируемых научных журналах. Список публикаций автора по теме диссертации приведен в конце автореферата и в конце диссертации.

Структура и объем диссертации: Диссертация состоит из введения, семи глав и заключения, списка публикаций автора по теме диссер-

тации и списка цитированной литературы. Объем диссертации составляет 316 страниц, в том числе 54 рисунка, 5 таблиц, список публикаций автора по теме диссертации из 27 наименований, и список цитируемой литературы из 284 наименований.

Содержание работы

Во Введении обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цели и задачи диссертационной работы, приведены положения, выносимые на защиту, отмечена научная новизна и практическая ценность результатов работы, даны сведения об апробации работы.

Первая глава "Размерное квантование электронов и дырок в полупроводниковых сферических нанокристаллах" содержит обзор методов и результатов (в том числе полученных автором) расчета уровней размерного квантования носителей заряда в полупроводниковых сферических нанокристаллах. Оригинальная часть главы написана по материалам работ [A1, A2, A3, A4, A5, A6, A12, A13, A14, A24, A25].

В главе дана общая формулировка восьмизонной $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ модели эффективной массы и ее модификаций, позволяющих рассчитать спектры размерного квантования носителей заряда в сферических нанокристаллах кубических и гексагональных полупроводников с использованием так называемых стандартных граничных условий (СГУ). В §1.2 приведены наиболее общие уравнения модели в векторной форме и рассмотрены законы дисперсии электронов и дырок в объемном материале. В §1.3 приведены выражения для восьмизонной огибающей волновой функции в сферических координатах.

Спектры размерного квантования электронов и дырок в сферических нанокристаллах с непроницаемыми потенциальными барьерами для носителей рассмотрены в §1.4 и §1.5. В нанокристаллах малого радиуса a реализуется режим сильного размерного квантования [7]: $a \ll a_h$, $a \ll a_e$, где $a_{e,h}$ - характерные боровские радиусы электрона и дырки. Двухчастичные волновые функции таких экситонов можно искать в виде произведения одностичных функций $\Psi^{\text{ex}}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) = \Psi^e(\mathbf{r}_e)\Psi^h(\mathbf{r}_h)$, а энергии оптических

экситонных переходов могут быть найдены как

$$\hbar\omega = E_g + E^e + E^h + E_{eh}. \quad (1)$$

Здесь E_g - ширина запрещенной зоны объемного полупроводника, энергии размерного квантования электронов E^e и дырок E^h определяются из одночастичных уравнений Шредингера для волновых функций $\Psi^{e,h}(\mathbf{r}_{e,h})$. Энергия кулоновского притяжения электрона и дырки $|E_{eh}| \ll E^{e,h}$ определяется в рамках теории возмущений первого порядка.

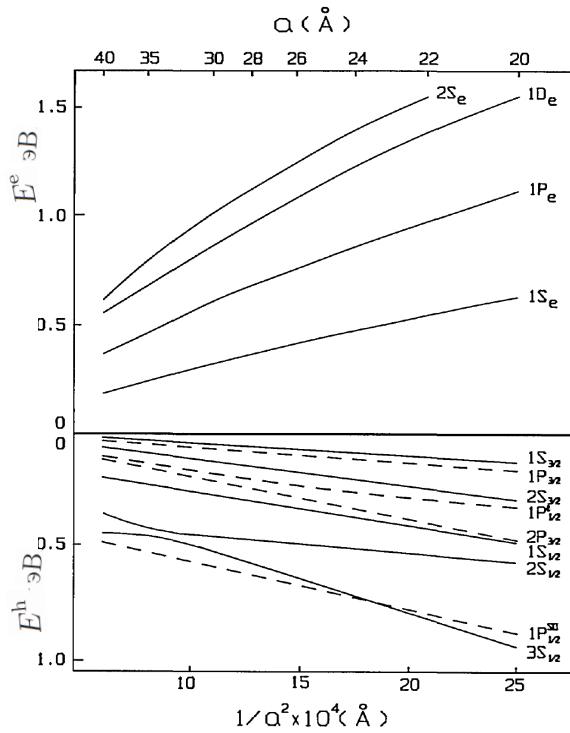


Рис. 1. Уровни размерного квантования электрона E^e (верхняя панель) и дырки E^h (нижняя панель) в сферических нанокристаллах CdSe.

Зависимости энергий размерного квантования электронов и дырок от радиуса нанокристалла показаны на рис. 1. Уровни электрона обозначены в соответствии со значениями орбитального момента $l_e = 0$ (nS_e), $l_e = 1$ ($1P_e$) и $l_e = 2$ ($1D_e$). Для дырок показаны уровни nS_j и nP_j , где j - значение полного момента, и S (P) соответствует наименьшему значению орбитального момента $l_h = 0$ ($l_h = 1$), $n = 1, 2$ - порядковый номер уровня данной симметрии. Расчеты проведены с параметрами, определенными из анализа правил отбора для оптических переходов и описания экспериментальных спектров поглощения в нанокристаллах гексагонального w-CdSe [A3] (см. §1.8).

Анализ позволил впервые идентифицировать максимумы в спектрах поглощения, соответствующие переходам с разных уровней размерного квантования дырки, и определить значения параметров восьмизонной модели эффективной массы. Показано, что правила отбора для оптических переходов существенно отличаются от предсказанных однозонной моделью. При расчете энергий оптических переходов согласно Ур. (1) учтено кулоновское притяжение между электроном и

дыркой. Подробному анализу кулоновских взаимодействий посвящен §1.7, в котором рассматриваются также эффекты диэлектрического ограничения, связанного с разницей диэлектрических констант $\epsilon^{\text{in}} \gg \epsilon^{\text{out}}$ внутри и снаружи нанокристалла, соответственно. Показано, что диэлектрическое ограничение увеличивает энергии размерного квантования электронов и дырок и усиливает кулоновское взаимодействие между ними, практически не влияя на энергии оптических переходов в сферических нанокристаллах.

Как видно из рис. 1, учет вклада валентной зоны в состояния электронов в рамках восьмизонной $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ модели приводит к непараболичности уровней энергии электрона, т.е. к отклонению размерной зависимости от закона $1/a^2$, предсказанному в рамках однозонной модели эффективной массы [7]. При этом СГУ не позволяют учесть дополнительное подмешивание состояний валентной зоны в состояния электронов вблизи поверхности нанокристалла.

В CdSe энергии нижних уровней размерного квантования дырок всегда меньше энергии спин-орбитального взаимодействия $\Delta_{\text{so}} = 420$ мэВ (рис. 1). Поэтому для описания основного состояния дырки можно пользоваться четырехзонной моделью Латтинжера, которая пренебрегает вкладом спин-орбитально отщепленной подзоны. В §1.5 детально изучено основное состояние дырки в резком и плавном пространственно-ограничивающем потенциале. Сферическая симметрия может быть нарушена наличием внутреннего кристаллического поля в гексагональных полупроводниках со структурой вюрцита (например, в CdSe), а также отклонением формы нанокристалла от сферической. Результирующее анизотропное возмущение можно представить как одноосносную деформацию (ось асимметрии совпадает с осью c в гексагональных полупроводниках) [9]:

$$\hat{H}^{\text{an}} = \frac{\Delta}{2} \left[5/4 - \hat{J}_z^2 \right], \quad (2)$$

где $\Delta = \Delta_{\text{int}} + \Delta_{\text{sh}}$, Δ_{int} описывает эффект кристаллического поля и Δ_{sh} - эффект несферической (эллипсоидальной) формы пространственно-ограничивающего потенциала для дырок. Такая деформация приводит к расщеплению основного состояния дырки $1S_{3/2}$ на состояния с проекциями момента $M = \pm 3/2$ и $M = \pm 1/2$ на ось анизотропии, причем порядок

уровней зависит от знака Δ . В нанокристаллах, поверхность которых имеет форму эллипсоида вращения $x^2 + y^2/b^2 + z^2/c^2 = 1$, порядок уровней зависит как от знака степени эллиптичности $\mu = c/b - 1$, так и от отношения масс легкой и тяжелой дырок β , а индуцированное несферичностью расщепление пропорционально энергии уровня [A4]:

$$\Delta_{\text{sh}} = 2\mu u_{\text{sh}} E_{1s_{3/2}}(\beta). \quad (3)$$

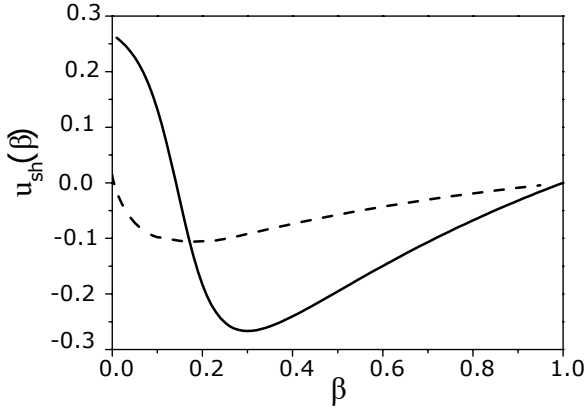


Рис. 2. Безразмерная функция $u_{\text{sh}}(\beta)$, описывающая расщепление основного состояния дырки в нанокристаллах эллипсоидальной формы в случае резкого (сплошная линия) и параболического пространственно-ограничивающего потенциалов (пунктирная линия).

(уменьшает) полную величину анизотропного расщепления Δ . Это играет важную роль в формировании тонкой структуры уровней краевого экситона и проявляется в спектрах низкотемпературной фотолюминесценции (ФЛ). Однако в спектрах поглощения роль анизотропного расщепления сводится только к уширению пиков.

Вторая глава "Влияние поверхности на энергетический спектр электронов: обобщенные граничные условия в восьмизонной $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ модели эффективной массы" написана по материалам работ [A7, A8, A9, A10, A11, A12, A13, A19, A23, A26]. В §2.2, §2.3, §2.4 и §2.5 разработано обобщение многозонной $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ модели эффективной массы для наноструктур с резкими границами. Из фундаментального квантовомеханического требо-

Изучено влияние резкого или плавного пространственно-ограничивающего потенциала на анизотропное расщепление Δ_{in} и Δ_{sh} [A14, A24]. Зависимости $u_{\text{sh}}(\beta)$ рассчитаны для двух типов потенциалов (рис. 2). Сглаживание пространственно-ограничивающего потенциала приводит к

уменьшению роли эффектов анизотропии, причем для $\beta < 0.14$ расщепление имеет противоположные знаки в случае плавного или резкого потенциала. В сплюснутых (вытянутых) нанокристаллах CdSe расщепление $\Delta_{\text{sh}} > 0$ ($\Delta_{\text{sh}} < 0$) и увеличивает

вания самосопряженности гамильтониана всей наноструктуры получены обобщенные граничные условия (ОГУ) для плавной части огибающей волновой функции, которая не содержит нефизических коротковолновых компонент, быстро осциллирующих или быстро затухающих вблизи гетерограницы или поверхности наноструктуры. ОГУ задают класс функций, соответствующих самосопряженному расширению гамильтониана многозонной $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ модели. Показано, что ОГУ вместе с многозонным $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ гамильтонианом модели эффективной массы следуют также из вариационного принципа наименьшего действия. Критерий применимости ОГУ совпадает с условием применимости приближения огибающих волновых функций в «объемных» областях наноструктуры. Параметры ОГУ не зависят от энергии или симметрии электронного состояния, являются характеристикой гетерограницы или поверхности и могут быть определены экспериментально. Получены выражения для потока плотности вероятности в восьмизонной $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ модели эффективной массы и предложена процедура исключения нефизических компонент. Как частный пример рассмотрена двухзонная $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ модель Кейна и изучена корректность применения приближенных моделей с модифицированными зонными параметрами. Исследовано влияние параметров ОГУ на энергетический спектр носителей и найден критерий существования электронных состояний с энергией в области запрещенной энергетической зоны, локализованных вблизи поверхности. В §2.6 дано сравнение предложенных ОГУ с другими методами постановки граничных условий (за пределами СГУ), известными из литературы.

Обобщенные граничные условия для восьмизонной огибающей волновой функции на сферической гетерогранице или поверхности нанокристалла подробно изучены в §2.7. Для расчета уровней размерного квантования электрона предложено ОГУ для спинорной волновой функции зоны проводимости Ψ^c в виде

$$\Psi^c|_{r=a} = T a_0 \left(\frac{m_0}{m_c(E)} \frac{\partial \Psi^c}{\partial r} + \frac{1}{2r} (g_0 - g_c(E)) (\hat{\boldsymbol{\sigma}} \hat{\mathbf{L}}) \Psi^c \right) \Big|_{r=a}. \quad (4)$$

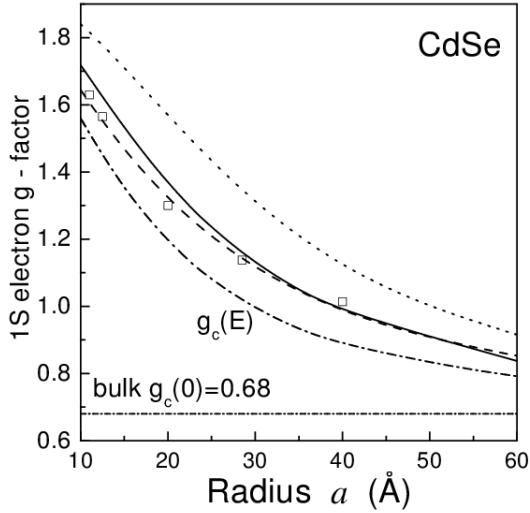


Рис. 3. Размерная зависимость g - фактора основного состояния электрона в нанокристаллах CdSe, рассчитанная для значений $Ta_0 = 0 \text{ \AA}$ (сплошная кривая), $Ta_0 = -0.6 \text{ \AA}$ (пунктирная кривая), и $Ta_0 = 0.6 \text{ \AA}$ (точечная кривая). Пунктирно-точечная кривая показывает размерную зависимость $g_c(E)$, рассчитанную для $Ta_0 = 0 \text{ \AA}$. Квадратные символы показывают экспериментальные значения из работы [A9].

стала индуцированное поверхностью межзонное смешивание модифицирует непараболичность уровней, приводит к появлению дополнительного спин-орбитального взаимодействия, которое проявляется в расщеплении возбужденных электронных состояний (§2.8), а также к появлению дополнительного магнитного момента электрона в основном и возбужденных состояниях (§2.9). На рис. 3 показано влияние обобщенных граничных условий на размерную зависимость эффективного g - фактора электрона на нижнем уровне размерного квантования в нанокристаллах CdSe. Сравнение результатов расчетов с экспериментальными данными (квадратные символы [A9]) позволило определить значение поверхностного параметра $Ta_0 = -0.6 \text{ \AA}$ (пунктирная кривая) для нанокристаллов CdSe в модели непроницаемого потенциального барьера.

Третья глава "Излучательная рекомбинация краевого экситона в

Здесь $\hat{\sigma}$ - псевдовектор, составленный из матриц Паули, \hat{L} - оператор орбитального момента, m_0 и g_0 - масса и g - фактор свободного электрона, и $m_c(E)$ и $g_c(E)$ описывают зависимость эффективной массы и эффективного g - фактора электрона от энергии E , отсчитанной от дна зоны проводимости, в объемном материале [A10,A12]. Поверхностный параметр Ta_0 - описывает смешивания состояний зоны проводимости и валентной зоны вблизи поверхности нанокристалла (T - вещественная константа, значение которой не зависит от энергии уровня E , и a_0 - постоянная решетки). В §2.8 показано, что энергетическая структура электронов существенно зависит от значения Ta_0 . В сферических нанокри-

нанокристаллах" написана по материалам работ [A27, A21, A25, A20, A17, A18, A22] и материалам подготовленной к публикации работы [17].

При описании спектров ФЛ нанокристаллов критически важными становятся как эффекты анизотропии, так и экситонные эффекты, в особенности обменное взаимодействие электрона и дырки. При низких температурах возбуждение носителей в нанокристаллах сопровождается их быстрой релаксацией в нижнее энергетическое состояние, и ФЛ определяется излучательной рекомбинацией нижнего краевого экситона. Основное состояние экситона в сферических нанокристаллах w-CdSe характеризуется проекцией момента ± 2 на гексагональную ось и является оптически неактивным (темным). Энергетическое расстояние ΔE_{AF} до оптически активного (светлого) экситона может достигать 20 мэВ [9]. При низких температурах $T \ll \Delta E_{AF}/k_B$, где k_B - константа Больцмана, наблюдается медленная излучательная рекомбинация темного экситона, однако механизмы ее активации в нулевом магнитном поле до настоящего времени однозначно не установлены.

В главе построена общая теория активации темного экситона. В §3.2 рассмотрена тонкая структура энергетических уровней краевого экситона в вытянутых или сплюснутых нанокристаллах полупроводников с кубической или гексагональной симметрией. В §3.3 рассмотрены правила отбора и поляризация дипольно разрешенных оптических переходов светлых экситонов. В §3.4 в общем виде изучены возмущения, смешивающие состояния темных с светлых экситонов. Общие выражения для вероятностей оптических переходов дипольно запрещенного темного экситона ± 2 и 0^L , полученные во втором порядке теории возмущений, приведены в §3.5 и §3.10, соответственно. В §3.6 и §3.7 детально рассмотрены механизмы активации излучательной рекомбинации темного экситона ± 2 за счет подмешивания состояний светлого экситона внешним магнитным полем, а также при взаимодействии дырки в экситоне с акустическими или оптическими фононами. Показано, что рекомбинация темного экситона ± 2 с участием акустических фононов поляризована строго параллельно оси анизотропии нанокристалла. В §3.8 предложен и изучен новый механизм активации излучательной рекомбинации темного экситона, связанный с обменным взаи-

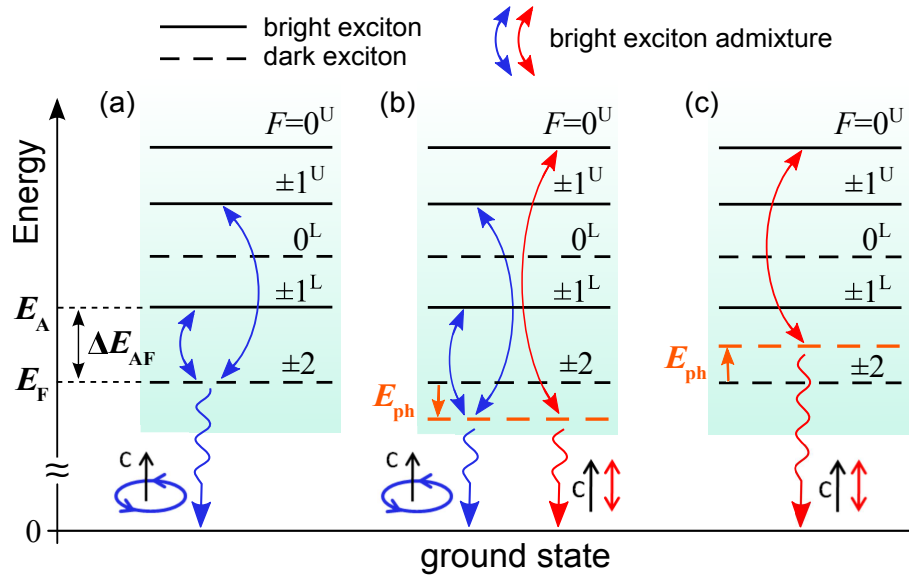


Рис. 4. Схема тонкой структуры краевого экситона и излучательного распада темного экситона ± 2 , активированного внешним магнитным полем или спинами оборванных связей на поверхности нанокристалла (a), или взаимодействием с фононами (b) и (c). Уровни светлого и темного экситонов показаны сплошными и штриховыми линиями, соответственно. Поляризация ФЛ темного экситона (показана цилиндрической стрелкой вокруг оси c и стрелкой, параллельной оси c) определяется диполями оптически активных уровней, подмешанных к темному экситону (показаны дугообразными стрелками). Стоксовские линии, смещенные в длинноволновую область на энергию оптического фонона $E_{\text{ph}} = E_{\text{LO}}$ (секция (b)), могут иметь поляризационные свойства как $\pm 1^{L,U}$ светлого экситона, так и 0^U светлого экситона. Активированные акустическими фононами стоксовская (b) и анти-стоксовская (c) линии с $E_{\text{ph}} = E_{\text{AC}}$ имеют поляризационные свойства только 0^U экситона.

моделью взаимодействия спина электрона в экситоне со спинами оборванных связей на поверхности нанокристалла. Показано, что данный механизм, единственный из известных в нулевом магнитном поле, приводит к рекомбинации, поляризованной строго перпендикулярно оси анизотропии нанокристалла. Процессы активации излучательной рекомбинации темного экситона ± 2 и ее поляризации схематически показаны на рис. 4.

В §3.9 рассмотрена активация темного экситона в квазисферических нанокристаллах и обсуждены экспериментальные данные для нанокристаллов CdTe [A18,A22]. Показано, что активация темного экситона приводит также к его доминирующему участию в диполь-дипольном переносе энергии возбуждения между нанокристаллами при низких температурах [A22], причем скорость переноса возрастает в магнитном поле. В §3.11 дан по-

дробный анализ экспериментальных данных, в том числе из работы [17], подтверждающих наблюдение излучательной рекомбинации темного экситона ± 2 и указывающих на необходимость дальнейшего теоретического анализа температурной зависимости механизма активации, связанного с переворотом спина оборванной связи на поверхности нанокристалла.

Четвертая глава "Динамическая поляризация спинов и поверхностный магнитный полярон в нанокристаллах" написана по материалам работ [A21, A27, A17, A18] и использует материалы подготовленной к публикации работы [17].

Построена теория динамической поляризации спинов оборванных связей в процессе излучательной рекомбинации темного экситона и формирования магнитного полярона на оборванных связях на поверхности нанокристаллов (dangling bond magnetic polaron - DBMP). Механизм активации

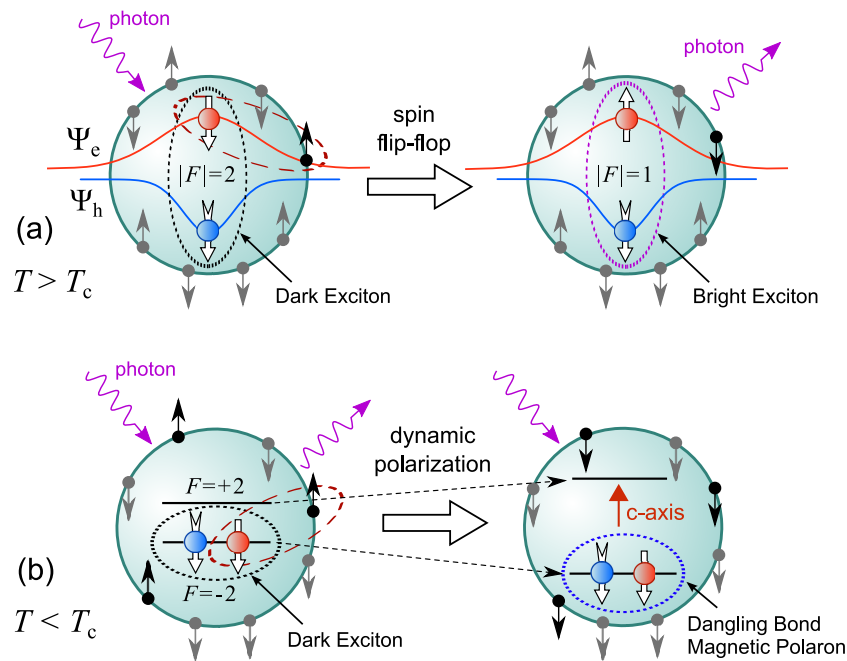


Рис. 5. Схематическое изображение процесса излучательной рекомбинации темного экситона в результате переворота спина оборванной связи на поверхности нанокристалла (a) и процесса динамической поляризации спинов и формирования динамического поверхностного магнитного полярона при температурах ниже критической T_c (b).

ции излучательной рекомбинации темного экситона ± 2 при одновременном перевороте спина электрона и спина оборванной связи на поверхности нанокристалла схематически показан на рис. 5(a). В случае флуктуации поляризации $\rho_{db} \neq 0$ спинов оборванных связей возникает расщепление

ΔE_{ex} экситонного состояния и его спиновая поляризация:

$$\rho_{\text{ex}} = \tanh \frac{\Delta E_{\text{ex}}}{2k_{\text{B}}T} = \tanh \frac{\alpha N_{\text{db}} \rho_{\text{db}}}{k_{\text{B}}T}. \quad (5)$$

Здесь α - константа обменного взаимодействия между спином электрона и спином оборванной связи, N_{db} - число неспаренных спинов на поверхности. Рекомбинация поляризованного темного экситона через переворот спина оборванной связи увеличивает ρ_{db} , что в свою очередь увеличивает ρ_{ex} . Существует критическая температура T_{c} , ниже которой положительная обратная связь приводит к динамической поляризации спинов и формированию комбинированной магнитной поляризации нанокристалла с $\rho_{\text{db}} \neq 0$ и $\rho_{\text{ex}} \neq 0$. Этот процесс схематически показан на рис. 5(b). Важно, что формирование полярона (DBMP) в свою очередь подавляет процесс излучательной рекомбинации темного экситона ± 2 и приводит к сдвигу ее энергии в длинноволновую область. Это делает возможным оптическое детектирование данного эффекта в низкотемпературных спектрах сужения линии ФЛ при резонансном возбуждении (спектрах FLN).

Критическая температура формирования полярона T_{c} прямо пропорциональна энергии полярона $E_{\text{p}} = \alpha N_{\text{db}}$ (равной полной энергии обменного взаимодействия при полной поляризации спинов оборванных связей $\rho_{\text{db}} = 1$) и достигает $T_{\text{c}} \approx 20 - 40$ К в нанокристаллах малого размера. В параграфе §4.2 показано, что константа α и энергия E_{p} убывают с радиусом нанокристалла, в то время как скорость излучательной рекомбинации возрастает. В §4.3 рассмотрен процесс динамической поляризации спинов и формирования поляронного состояния, получено аналитическое выражение для критической температуры T_{c} , рассчитаны температурные зависимости ρ_{db} и ρ_{ex} . В §4.4 проанализированы условия формирования поляронного состояния при различных сценариях оптического возбуждения и релаксации спинов оборванных связей. В §4.5 и §4.6 теоретически изучены зависимости времени жизни темного экситона, стока сдвига бесфононной (S_{ZPL}) и первой фононной (S_{1PL}) линий в спектрах FLN и их относительных интенсивностей ($I_{\text{ZPL}}/I_{\text{1PL}}$) от температуры. Показано, что в области $T \ll T_{\text{c}}$, понижение температуры приводит к увеличению стоковых сдвигов $S_{\text{ZPL}} = \Delta E_{\text{AF}} + E_{\text{p}} - BI_{\text{ZPL}}/I_{\text{1PL}}$ и

$S_{1PL} = E_{LO} + \Delta E_{AF} + E_p - BI_{ZPL}/I_{1PL}$ прямо пропорционально уменьшению отношения их интенсивностей I_{ZPL}/I_{1PL} . В §4.7 приведен анализ экспериментальных данных и определение параметров поляронного состояния в нанокристаллах w-CdSe. Показано, что модель формирования DBMP и ее подавление с ростом температуры объясняют температурные зависимости спектров FLN как проявление магнитных свойств немагнитных нанокристаллов CdSe малого размера. Анализ температурных зависимостей спектров FLN при длительном резонансном возбуждении и динамики распада ФЛ нанокристаллов CdSe радиусом 1.4 нм [17] подтвердил формирование поляронного состояния и позволил определить $E_p \approx 7$ мэВ.

Пятая глава "Линейная и циркулярная поляризация фотолюминесценции экситонов от ансамбля нанокристаллов" написана по материалам работ [A25, A20, A27, A21, A18].

Поляризационная спектроскопия наноструктур, позволяющая анализировать анизотропию их оптических свойств, является мощным инструментом исследования электронной структуры, спиновых взаимодействий и взаимодействий носителей заряда со светом в режиме сильного размерного квантования. Все процессы в полупроводниках, приводящие к поляризационной зависимости их оптических свойств, имеют общий главный источник - различие в заселенности состояний с разными ориентациями диполей [18]. Различие в заселенности можно создать с помощью оптической накачки - возбуждением линейно или циркулярно поляризованным светом, или при приложении внешних возмущений (например, магнитного поля). Поляризационные свойства коллоидных наноструктур в нулевом магнитном поле определяются двумя факторами: анизотропией локального электрического поля света и симметрией экситонных состояний, участвующих в оптических переходах. Причем при низких температурах анизотропия дипольных переходов связана не с разницей заселенностей, а с различными механизмами активации темного экситона, рассмотренными в Главе 3.

В пятой главе развита общая теория эффекта памяти линейной поляризации и магнитоиндуцированной циркулярной поляризации от ансамбля произвольно ориентированных нанокристаллов с учетом возможных механизмов активации темного экситона и с учетом анизотропии локального

электрического поля. В §5.2 детально рассмотрен эффект локального поля и его анизотропия в плоских, сферических и вытянутых коллоидных нанокристаллах. В §5.3 исследована линейная поляризация ФЛ одиночных нанокристаллов. В §5.4 изучен эффект памяти линейной поляризации ФЛ ансамбля произвольно ориентированных нанокристаллов при разных сценариях оптического возбуждения. Ненулевая память линейной поляризации $P_{\text{mem}} = (I_{\parallel} - I_{\perp}) / (I_{\parallel} + I_{\perp})$, где I_{\parallel} (I_{\perp}) - интенсивности ФЛ, поляризованной параллельно (перпендикулярно) направлению поляризации возбуждающего света, может наблюдаться при наличии поляризационной анизотропии как излучающих ($r_d = Rf_d = R|d_{\parallel}^d|^2 / |d_{\perp}^d|^2$), так и поглощающих ($r_a = Rf_a = R|d_{\parallel}^a|^2 / |d_{\perp}^a|^2$) экситонных состояний. Здесь $R = D_{\parallel} / D_{\perp}$ учитывает анизотропию факторов перенормировки локального электрического поля в нанокристаллах, а f - анизотропию дипольных матричных элементов d_{\parallel} и d_{\perp} для переходов, поляризованных параллельно и перпендикулярно оси c , соответственно. Общее выражение для P_{mem} от ансамбля случайно ориентированных нанокристаллов имеет вид

$$P_{\text{mem}} = \frac{(r_a - 1)(r_d - 1)}{7 + 3r_d + r_a(3 + 2r_d)}. \quad (6)$$

Измеряя P_{mem} при условиях резонансного ($r_a = 0$ или $r_a = \infty$ для возбуждения ± 1 или U^U светлого экситона) и нерезонансного ($f_a = 1$) возбуждения, можно получить информацию о тонкой энергетической структуре экситона, об излучающих состояниях экситонов, а также о механизмах активации темного экситона при низких температурах.

В §5.5 рассмотрено формирование циркулярной поляризации ФЛ темного экситона во внешнем магнитном поле. Показано, что максимальная степень P_c^{sat} равновесной магнитоиндуцированной циркулярной поляризации $P_c^{\text{eq}}(B)$ в ансамбле произвольно ориентированных нанокристаллов может быть выражена через параметр анизотропии r_d . Это позволило установить связь P_c^{sat} с максимальной степенью линейной поляризации $\rho_l = (r_d - 1) / (r_d + 1)$ в одиночном нанокристалле. В §5.6 представлен детальный анализ экспериментальных данных для магнитоиндуцированной циркулярной поляризации ФЛ ансамбля коллоидных нанокристаллов DiR (Dot in Rods), состоящего из вытянутых наностержней CdS с помещенными в них

сферическими ядрами CdSe [A20]. Показано, что с ростом отношения длины стрижня к его ширине возрастает влияние анизотропии локального поля и переходов, поляризованных вдоль оси c . Это проявляется в уменьшении максимального значения P_c^{sat} по сравнению с наблюдавшимся и теоретически предсказанным (при $r_d \approx 0$) значением 75 % [19] для ансамбля произвольно ориентированных сферических нанокристаллов. Тем не менее во всех исследованных DiR структурах насыщенные значения P_c^{sat} соответствуют случаю $r_d < 1$, т. е. указывают на преимущественную поляризацию излучения темного экситона перпендикулярно оси c .

Шестая глава "Трионы и биэкситоны в сферических нанокристаллах и гетеронанокристаллах ядро/оболочка" написана по материалам работ [A1, A2, A14, A15, A16, A19, A23, A26].

Нелинейные оптические свойства нанокристаллов определяются свойствами краевого биэкситона, состоящего из двух электронно-дырочных пар на нижнем уровне размерного квантования. Однако наблюдение ФЛ биэкситонов затруднено из-за большой скорости нерадиационных Оже-процессов [20], при которых рекомбинация электрона и дырки сопровождается передачей энергии третьему носителю. Эти же процессы являются одной из причин явления "мерцания" ФЛ одиночных нанокристаллов [21], связанной с их спонтанной ионизацией, при которой возбуждение электронно-дырочной пары сопровождается нерадиационной Оже-рекомбинацией триона. Для преодоления проблемы "мерцания" и подавления нерадиационных процессов были синтезированы композитные нанокристаллы, например CdSe/CdS, в том числе плавным распределением состава [22] или с большой толщиной оболочки [A16].

В главе построена теория тонкой структуры энергетических уровней биэкситона, положительно и отрицательно заряженных трионов в нанокристаллах CdSe и композитных нанокристаллах CdSe/CdS ядро-оболочка с резким и плавным потенциальными барьерами. В §6.2 построены двухчастичные волновые функции и изучен энергетический спектр двух дырок в основном состоянии. Показано, что в случае полной компенсации анизотропного расщепления дырок основное состояние двух дырок в трионе и биэкситоне характеризуется полным моментом $J = 2$. Одноосная дефор-

мация, связанная с эллипсоидальностью формы нанокристалла и внутренним кристаллическим полем, смешивает состояния с проекцией 0 на ось анизотропии, одно из которых становится нижним по энергии. В §6.3 изучена тонкая структура уровней в биэкситоне, схематически показанная на Рис. 6(a,b). В §6.4 найдены и изучены вероятности оптических переходов

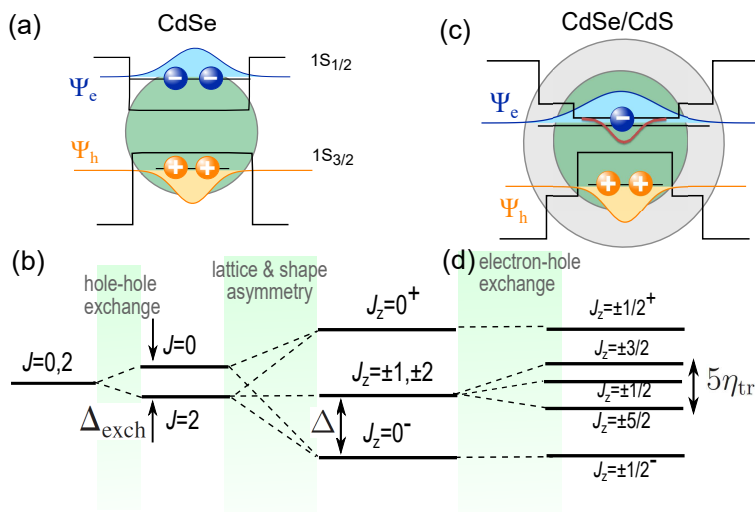


Рис. 6. Схематическое изображение и тонкая энергетическая структура уровней в биэкситоне (a) и (b) и в положительно заряженном трионе (c) и (d).

между состояниями биэкситона и экситона для линейно и циркулярно поляризованного света. Показано, что вероятность возбуждения второй электронно-дырочной пары в нанокристалле и необходимая для этого энергия фотона зависят от состояния, в котором находится первая пара. Предложена методика определения времени релаксации между светлым и темным состояниями краевого экситона, основанная на исследовании резонансного возбуждения биэкситонов с временным разрешением.

В §6.5 изучена тонкая структура положительно и отрицательно заряженных трионов. Показано, что тонкая структура энергетического спектра положительно заряженных трионов зависит дополнительно от величины обменного взаимодействия между электроном и дырками, которое не компенсируется в нанокристаллах полупроводников со сложной структурой валентной зоны (Рис. 6(c)). В нанокристаллах CdSe/CdS ядро-оболочка энергия обменного взаимодействия убывает с ростом толщины оболочки CdS до размеров порядка 4-5 нм. При дальнейшем увеличении толщины радиус локализации электрона определяется кулоновским взаимодействием с

локализованными в ядре дырками, и величина обменного взаимодействия перестает зависеть от толщины оболочки.

В §6.6 найдены и проанализированы вероятности излучательной рекомбинации трионов в композитных нанокристаллах CdSe/CdS ядро-оболочка. Параграф 6.7 посвящен анализу экспериментальных данных по рекомбинационной динамике трионов в CdSe/CdS [A16]. При низких температурах они фотоионизируются и остаются отрицательно заряженными, демонстрируя стабильную трионную ФЛ и близкий к 100% квантовый выход при полном подавлении нерадиационных Оже процессов. Показано, что наблюдавшаяся температурная зависимость времени жизни и квантового выхода ФЛ может быть объяснена в модели отрицательно заряженного триона. Электроны в отрицательно заряженном трионе локализованы вблизи ядра CdSe за счет кулоновского притяжения к дырке, локализованной внутри ядра CdSe. При этом их взаимодействие с внешней поверхностью нанокристалла CdS подавлено. При повышении температуры трион может переходить в возбужденное состояние, в котором один из электронов распространяется по всей оболочке CdS и взаимодействует с внешней поверхностью нанокристалла, что приводит к увеличению вероятности Оже процессов и уменьшению квантового выхода.

Седьмая глава "Циркулярная поляризация фотолюминесценции и спиновая динамика трионов в магнитном поле в нанокристаллах CdSe/CdS с толстой оболочкой" написана по материалам работ [A16, A17].

В главе проведено теоретическое моделирование поляризационных и временно-разрешенных исследований ФЛ трионов в магнитном поле. В §7.2 рассмотрены правила отбора для оптической рекомбинации положительно и отрицательно заряженных трионов в магнитном поле. По знаку индуцированной магнитным полем циркулярной поляризации P_c однозначно установлено, что резидентный носитель заряда в этих структурах - электрон. В §7.3 дан обзор экспериментальных данных [A17] по наблюдению рекомбинационной и спиновой динамики, равновесной и неравновесной циркулярной поляризации трионов в магнитном поле. Обнаружено, что при приложении магнитного поля рекомбинационная динамика трионов существенно отличается от типичной для нейтральных экситонов: радиацион-

ное время жизни триона составляет $\tau = 8$ нс и не зависит от величины магнитного поля B . При этом в отличие от быстрого (за время меньше 1 нс) нарастания циркулярной поляризации P_c для ФЛ нейтральных экситонов, поляризация трионной ФЛ в малых полях устанавливается за время порядка $\tau_s^{\text{exp}} \approx 60$ нс, значительно превышающее τ . В §7.3 и §7.4 теоретически рассмотрены механизмы формирования магнитоиндуцированной циркулярной поляризации фотолуминесценции трионов и механизмы спиновой релаксации. Медленное нарастание P_c обусловлено процессами спиновой релаксации в отрицательно заряженном трионе, связанными с переворотом спинового момента тяжелых дырок с проекциями $M = \pm 3/2$ на ось c нанокристалла. В результате в малых полях при непрерывном возбуждении наблюдалась степень поляризации P_c , значительно меньшая значения P_c^{eq} , определяемого равновесной заселенностью зеemanовских подуровней триона. Однако при увеличении магнитного поля спиновая релаксация значительно ускорялась, и значение P_c стремилось к P_c^{eq} .

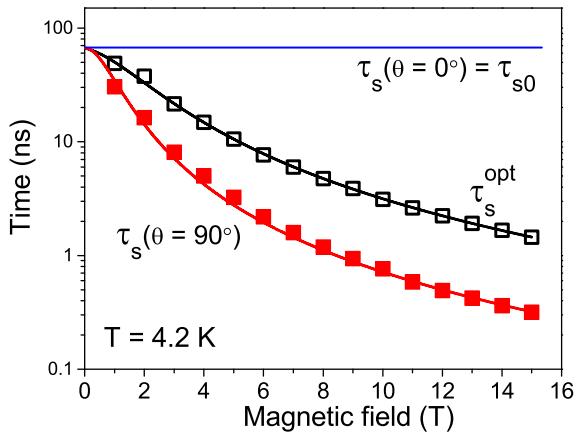


Рис. 7. Зависимость времени спиновой релаксации от магнитного поля в нанокристаллах с осью c , ориентированной перпендикулярно ($\tau_s(\theta = 90^\circ)$) и параллельно ($\tau_s(\theta = 0^\circ)$) магнитному полю. τ_s^{opt} соответствует оптимально ориентированным нанокристаллам, дающим основной вклад в неравновесную циркулярную поляризацию.

ет фоновый механизм, который перебрасывает дырку из виртуального

Развита теоретическая модель, объясняющая ускорение спиновой релаксации за счет подмешивания дырок с проекциями $M = \pm 1/2$ к дыркам с проекциями $M = \pm 3/2$ на ось анизотропии поперечной компонентой магнитного поля $B \sin \Theta$, где Θ - угол между направлением магнитного поля и осью c . При этом скорость спиновой релаксации записана как

$$\frac{1}{\tau_s(B, x, T)} = \frac{1}{\tau_{s0}(T)} + \alpha(T)B^2(1-x^2), \quad (7)$$

где $x = \cos \Theta$, $\tau_{s0}(T)$ - время спиновой релаксации в нулевом магнитном поле, а коэффициент $\alpha(T)$ описывает

промежуточного состояния $M = \pm 1/2$ на второй подуровень основного состояния $M = \mp 3/2$. При этом температурная зависимость $1/\tau_s^{\text{exp}} \propto T^2$ позволяет установить, что переворот спина дырки связан преимущественно с двухфононными процессами.

Анализ экспериментальных данных, усредненных по ансамблю произвольно ориентированных нанокристаллов, позволил определить эффективный g фактор дырки и время спиновой релаксации τ_s в индивидуальных нанокристаллах в зависимости от угла Θ . Максимальная скорость спиновой релаксации достигается в нанокристаллах, ориентированных перпендикулярно магнитному полю, однако зеемановское расщепление подуровней дырки в них ничтожно мало, поэтому они не дают значительного вклада в P_c . В нанокристаллах, ориентированных параллельно магнитному полю, зеемановское расщепление максимально, однако спиновая релаксация остается медленной. На рис. 7 показаны зависимости времени релаксации $\tau_s(\theta)$ от магнитного поля для перпендикулярно ($\theta = 90^\circ$) и параллельно ($\theta = 0^\circ$) ориентированных нанокристаллов. Время релаксации τ_s^{opt} описывает подгруппу оптимально ориентированных относительно магнитного поля нанокристаллов, которые дают основной вклад в неравновесную циркулярную поляризацию ФЛ. Теоретическая зависимость $\tau_s^{\text{opt}}(B)$ с хорошей точностью воспроизводит экспериментально измеренную зависимость времени $\tau_s^{\text{exp}}(B)$ нарастания циркулярной поляризации P_c .

В Заключение подведены итоги работы и приведен перечень полученных результатов:

1. Построена теория размерного квантования носителей и кулоновских взаимодействий между ними в однослойных и композитных сферических нанокристаллах с резкими и плавными пространственно-ограничивающими потенциальными профилями. Изучено влияние резкого и плавного потенциала на энергию основного состояния дырок и его анизотропное расщепление, индуцированное малой несферичностью (эллипсоидальностью) формы нанокристалла и внутренним кристаллическим полем. Показано, что сглаживание потенциального профиля приводит к уменьшению роли эффектов анизотропии, связанных с несферичностью его формы.

2. Предложено обобщение восьмизонного $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ метода эффективной массы для наноструктур с резкими границами. Из требования самосопряженности $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ гамильтониана получены обобщенные граничные условия для плавной части огибающей волновой функции, которая не содержит нефизических коротковолновых компонент, быстро осциллирующих или затухающих вблизи гетерограницы или поверхности наноструктуры. Параметры обобщенных граничных условий являются характеристикой гетерограницы или поверхности и могут быть определены экспериментально.
3. Установлено сильное влияние индуцированного поверхностью нанокристаллов подмешивания состояний валентной зоны к состояниям зоны проводимости на энергетический спектр размерного квантования электронов, спин-орбитальное взаимодействие и магнитный момент электрона. Значение поверхностного параметра для нанокристаллов CdSe в модели непроницаемого потенциального барьера определено из анализа экспериментальных данных по размерной зависимости эффективного g -фактора электрона. Установлена связь поверхностного параметра с интерфейсными параметрами для модели высокого, но конечного потенциально барьера.
4. Предложен и изучен новый механизм активации излучательной рекомбинации темного краевого экситона, связанный с обменным взаимодействием спина электрона в экситоне со спином оборванной связи на поверхности нанокристалла. Излучательная рекомбинация темного экситона происходит при одновременном перевороте спина электрона в экситоне и спина оборванной связи на поверхности нанокристалла. Рассчитаны размерные зависимости энергии обменного взаимодействия и скорости излучательной рекомбинации темного экситона. Показано, что данный механизм, единственный из известных в нулевом магнитном поле, приводит к излучению темного экситона ± 2 , поляризованному строго перпендикулярно оси анизотропии нанокристалла.
5. Теоретически предсказано и изучено новое явление, состоящее в том,

что вследствие динамической поляризации спинов оборванных связей на поверхности в немагнитных полупроводниковых нанокристаллах может возникать макроскопический магнитный момент. Динамическая поляризация происходит при температурах ниже критической в процессе оптического возбуждения и излучательной рекомбинации темных экситонов, сопровождающейся переворотом спина оборванной связи, и приводит к образованию поверхностного магнитного полярона. При этом излучательная рекомбинация, сопровождающаяся переворотом спина оборванной связи, в поляронном состоянии подавляется, а энергия приобретает дополнительный красный сдвиг, что позволяет оптическое детектирование данного явления. Полная энергия обменного взаимодействия порядка 7 мэВ в нанокристаллах CdSe с радиусом 1.4 нм определена из анализа экспериментальных данных по температурной зависимости спектров сужения люминесценции.

6. Теоретически изучены температурные и поляризационные характеристики излучательной рекомбинации темного экситона, связанной с участием акустических или оптических фононов. Показано, что излучение темного экситона ± 2 с участием акустических фононов поляризовано строго параллельно оси анизотропии нанокристалла. Излучение темного экситона ± 2 с участием оптических фононов имеет смешанную поляризацию.
7. Построена теория линейной (при линейно поляризованном возбуждении) и магнитоиндуцированной циркулярной поляризации от ансамбля произвольно ориентированных нанокристаллов с учетом различных механизмов активации излучательной рекомбинации темного экситона, а также с учетом анизотропии локального электрического поля. Предложена методика экспериментального определения доминирующего механизма активации темного экситона в нулевом магнитном поле.
8. Построена теория тонкой структуры энергетических уровней биэкситона, положительно и отрицательно заряженных трионов в нанокристаллах CdSe и композитных нанокристаллах CdSe/CdS ядро-обо-

лочка с резким и плавным потенциальными барьерами. Показано, что в случае полной компенсации анизотропного расщепления дырок в квазисферических нанокристаллах, основное состояние двух дырок в трионе и биэкситоне пятикратно вырождено и характеризуется полным моментом 2. Нескомпенсированное анизотропное поле, связанное с эллипсоидальностью формы нанокристалла и внутренним кристаллическим полем, смешивает состояния с проекцией 0 на ось анизотропии, одно из которых становится нижним по энергии.

9. Найдены и проанализированы вероятности излучательной рекомбинации многочастичных экситонных комплексов (трионов и биэкситонов), а также вероятности резонансного возбуждения биэкситонов в нанокристаллах CdSe и композитных нанокристаллах CdSe/CdS ядро/оболочка. Показано, что исследования резонансного возбуждения биэкситонов позволяют определить время релаксации между светлым и темным состояниями краевого экситона.
10. Рассчитана плотность распределения заряда в отрицательно заряженных трионах в композитных нанокристаллах CdSe/CdS с большой толщиной оболочки. Показано, что при низких температурах электроны локализованы вблизи ядра CdSe за счет кулоновского притяжения к локализованной внутри ядра дырке и не взаимодействуют с поверхностью. Термическая ионизация трионов приводит к делокализации одного из электронов во внешнюю оболочку, что уменьшает скорость его излучательной рекомбинации. При этом взаимодействие электрона с поверхностью увеличивается и вероятность нерадиационных процессов возрастает.
11. Построена модель спиновой релаксации между зеемановскими подуровнями основного состояния отрицательно заряженного триона в нанокристаллах CdSe/CdS. Показано, что скорость спиновой релаксации между зеемановскими подуровнями отрицательно заряженных трионов с проекциями момента дырок $\pm 3/2$ на ось анизотропии увеличивается в магнитном поле за счет подмешивания состояний дырок с проекциями $\pm 1/2$ поперечной компонентой поля. Максималь-

ная скорость достигается в нанокристаллах, ось анизотропии которых ориентирована перпендикулярно магнитному полю; в нанокристаллах, ориентированных параллельно полю, релаксация остается медленной. Показано, что существует подгруппа "оптимально" ориентированных нанокристаллов в ансамбле, дающих основной вклад в неравновесную циркулярную поляризацию.

Список публикаций по теме диссертации

- [A1] Efros Al. L., Rodina A. Confined excitons, trions and biexcitons in semiconductor microcrystals // Sol. State Commun.– 1989.– Vol. 72, no. 7.–P. 645–649.
- [A2] Григорян Г.Б., Родина А.В., Эфрос Ал. Л. Экситоны и биэкситоны в квантоворазмерных микрокристаллах полупроводников, диспергированных в диэлектрической стеклянной матрице // ФТТ. –1990.– Т. 32, № 12.– С. 3512–3521.
- [A3] Ekimov A., Hache F., Schanne-Klein M., Ricard D., Flytzanis Ch., Kudryavtsev I.A., Yazeva T.V., Rodina A.V., Efros Al.L. Absorption and intensity-dependent photoluminescence measurements on CdSe quantum dots: assignment of the first electronic transitions // J. Opt. Soc. Am. B.– 1993.– Vol. 10, no. 1.– P. 100–107.
- [A4] Efros Al. L., Rodina A. Band-edge absorption and luminescence of non-spherical nanometer-size crystals // Phys. Rev. B. –1993.– Vol. 47, no. 15.– P. 10005.
- [A5] Капустина, А. Б., Петров, Б. В., Родина, А. В., Сейсян, Р. П. Магнетопоглощение гексагональных кристаллов CdSe в сильных и слабых полях: квазикубическое приближение // ФТТ. –2000.– Т. 42, № 7. –С. 1207–1217.
- [A6] Kapustina, A. B., Petrov, B. V., Rodina, A. V., Seisyan, R. P., Weak-and strong-field magneto-optics of wurtzite CdSe: parameters of quasi-cubic approximation// J.cryst. growth.–2000.–no. 214. – 899–903.

- [A7] Rodina A., Alekseev A., Efros Al. L., Rosen M., Meyer B.K. General boundary conditions for the envelope function in the multiband \mathbf{kp} model // Phys. Rev. B.– 2002.– Vol. 65, no. 12.– P. 125302.
- [A8] Rodina A., Efros Al. L., Rosen M., Meyer B. Theory of the Zeeman effect in semiconductor nanocrystals // Mat. Sci. Eng. C.– 2002.– Vol. 19, no. 1.– P. 435–438.
- [A9] Gupta J., Awschalom D., Efros Al. L., Rodina A. Spin dynamics in semiconductor nanocrystals // Phys. Rev. B.– 2002.– Vol. 66, no. 12.– P. 125307.
- [A10] Rodina A., Efros Al.L., Alekseev A. Effect of the surface on the electron quantum size levels and electron g factor in spherical semiconductor nanocrystals // Phys. Rev. B.– 2003.– Vol. 67, no. 15.– P. 155312.
- [A11] Rodina A., Alekseev A. Least-action principle for envelope functions in abrupt heterostructures // Phys. Rev. B. 2006. Vol. 73, no. 11. P. 115312.
- [A12] Rodina A., Alekseev A. Theory of intrinsic electric polarization and spin Hall current in spin-orbit-coupled semiconductor heterostructures // Phys. Rev. B.– 2008. Vol. 78,– no. 11.– P. 115304.
- [A13] Merkulov I., Rodina A. Exchange interaction between carriers and magnetic ions in quantum size heterostructures // Introduction to the Physics of Diluted Magnetic Semiconductors. Springer, 2010. P. 65–101.
- [A14] Rodina A., Efros Al. L. Band-edge biexciton in nanocrystals of semiconductors with a degenerate valence band // Phys. Rev. B.– 2010.– Vol. 82, no. 12.– P. 125324.
- [A15] Shabaev A., Rodina A., Efros Al. L. Fine structure of the band-edge excitons and trions in CdSe/CdS core/shell nanocrystals // Phys. Rev. B. –2012.– Vol. 86, no. 20.– P. 205311.
- [A16] Javaux C., Mahler B., Dubertret B., Shabaev A., Rodina A.V., Efros, Al.L., Yakovlev D.R., Liu F., Bayer M., Camps G., Biadala L., Buil S., Quelin X., Hermier J.-P. Thermal activation of non-radiative Auger

- recombination in charged colloidal nanocrystals // Nature nanotechnology. – 2013.– Vol. 8, no. 3.– P. 206.
- [A17] Liu F., Biadala L., Rodina A., Yakovlev D.R., Dunker D., Javaux C., Hermier J.-P., Efros Al.L., Dubertret B., Bayer M. Spin dynamics of negatively charged excitons in CdSe/CdS colloidal nanocrystals // Phys. Rev. B.– 2013.– Vol. 88, no. 3.– P. 035302.
- [A18] Liu F., Rodina A., Yakovlev D., Greilich A., Golovatenko A.A., Susa A.S., Rogach A.L., Kusrayev Yu.G., Bayer M. Exciton spin dynamics of colloidal CdTe nanocrystals in magnetic fields // Phys. Rev. B.– 2014. –Vol. 89, no. 11.– P. 115306.
- [A19] Vaxenburg R., Rodina A., Shabaev A., Lifshitz E., Efros Al.L. Nonradiative Auger Recombination in Semiconductor Nanocrystals // Nano Lett. – 2015.– Vol. 15, no. 3.– P. 2092–2098.
- [A20] Siebers B., Biadala L., Yakovlev D. R., Rodina A. V., Aubert T., Hens Z., Bayer M. Exciton spin dynamics and photoluminescence polarization of CdSe/CdS dot-in-rod nanocrystals in high magnetic fields // Phys. Rev. B.– 2015.– Vol. 91, no. 15.– P. 155304.
- [A21] Rodina A., Efros Al.L. Magnetic Properties of Nonmagnetic Nanostructures: Dangling Bond Magnetic Polaron in CdSe Nanocrystals // Nano Lett.– 2015. –Vol. 15, no. 6. – P. 4214–4222.
- [A22] Liu F., Rodina A., Yakovlev D.R., Golovatenko A. A., Greilich A., Vakhtin E. D., Susa A., Rogach A. L. , Kusrayev Yu. G., Bayer M. Magnetic field enhancement of Förster energy transfer in ensemble of colloidal CdTe nanocrystals // Phys. Rev. B. –2015.– Vol. 92, no. 12. – P. 125403 .
- [A23] Rabouw F., Vaxenburg R., Bakulin A., van Dijk - Moes R., Bakker H., Rodina A., Lifshitz E., Efros Al. L., Koenderink A. F., Vanmaekelbergh D. Dynamics of Intraband and Interband Auger Processes in Colloidal Core–Shell Quantum Dots // ACS Nano.- 2015.– Vol. 9, no. 10.– P. 10366-10376.

- [A24] Semina M., Golovatenko A., Rodina A. Ground state of the holes localized in the quantum dots with the Gaussian potential profile // *Phys. Rev. B.* –2016.– Vol. 93, no. 4.– P. 045409.
- [A25] Rodina A. V., Efros Al. L. Effect of dielectric confinement on optical properties of colloidal nanostructures // *ЖЭТФ.* –2016.– Т. 149, № 3.– С. 641–655.
- [A26] Vaxenburg R., Rodina A., Lifshitz E., Efros Al.L. Biexciton Auger recombination in CdSe/CdS core/shell semiconductor nanocrystals// *Nano Lett.* –2016. –Vol. 16, no. 4.– P. 2503-2511.
- [A27] Rodina A. V., Efros Al. L. Radiative recombination from dark excitons: Activation mechanisms and polarization properties // *Phys. Rev. B.*–2016– Vol. 93, no. 15.– P. 155427.

Список литературы

1. *Екимов А. И., Онущенко А. А., Цехомский В. А.* Экситонное поглощение кристаллами CuCl в стеклообразной матрице // *Физика и химия стекла.* — 1980. — Т. 6, № 4. — С. 511–512.
2. *Екимов А. И., Онущенко А. А.* Квантовый размерный эффект в трехмерных микрокристаллах полупроводников // *Письма в ЖЭТФ.* — 1981. — Т. 34, № 6. — С. 363–366.
3. *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 // *The Journal of Chemical Physics.* — 1983. — Vol. 79, no. 2. — Pp. 1086–1088.
4. Prospects of colloidal nanocrystals for electronic and optoelectronic applications / D. V. Talapin, J. S. Lee, M. V. Kovalenko, E. V. Shevchenko // *Chem. Rev.* — 2010. — Vol. 110, no. 1. — Pp. 389–458.

5. Compact high-quality CdSe-CdS core-shell nanocrystals with narrow emission linewidths and suppressed blinking / O. Chen, J. Zhao, V. P. Chauhan, J. Cui, C. Wong, D. K. Harris, H. Wei, H. S. Han, D. Fukumura, R. K. Jain, M. G. Bawendi // *Nature Mater.* — 2013. — Vol. 12, no. 1. — Pp. 445–451.
6. Bao J., Bawendi M. G. A colloidal quantum dot spectrometer // *Nature.* — 2015. — Vol. 523. — Pp. 67–70.
7. Эфрос Ал. Л., Эфрос А. Л. Межзонное поглощение света в полупроводниковом шаре // *ФТП.* — 1982. — Т. 16, № 7. — С. 1209–1214.
8. Екимов А. И., Онущенко А. А. Размерное квантование энергетического спектра электронов в микрокристаллах полупроводников // *Письма в ЖЭТФ.* — 1984. — Т. 40, № 8. — С. 337–340.
9. Band-edge exciton in quantum dots of semiconductors with a degenerate valence band: Dark and bright exciton states / Al. L. Efros, M. Rosen, M. Kuno, M. Nirmal, D. Norris, M. Bawendi // *Phys. Rev. B.* — 1996. — Vol. 54, no. 7. — Pp. 4843–4856.
10. Гупалов С. В., Ивченко Е. Л. Тонкая структура экситонных уровней в нанокристаллах CdSe // *ФТТ.* — 2000. — Т. 42, № 11. — С. 1976–1984.
11. Electronic structure and photoexcited-carrier dynamics in nanometer-size CdSe clusters / M. G. Bawendi, W. L. Wilson, L. Rothberg, P. J. Carroll, T. M. Jedju, M. L. Steigerwald, L. E. Brus // *Phys. Rev. Lett.* — 1990. — Vol. 65, no. 13. — Pp. 1623–1626.
12. Nirmal M., Murray C., Bawendi M. Fluorescence-line narrowing in CdSe quantum dots: Surface localization of the photogenerated exciton // *Phys. Rev. B.* — 1994. — Vol. 50, no. 4. — Pp. 2293–2300.
13. Observation of the "dark exciton" in CdSe quantum dots / M. Nirmal, D. Norris, M. Kuno, M. Bawendi, Al. L. Efros, M. Rosen // *Phys. Rev. Lett.* — 1995. — Vol. 75, no. 20. — Pp. 3728–3731.
14. Owen J. The coordination chemistry of nanocrystal surfaces // *Science.* — 2015. — Vol. 347, no. 6222. — Pp. 615–616.

15. Brus L. E. Electron–electron and electron–hole interactions in small semiconductor crystallites: the size dependence of the lowest excited electronic state // *J. Chem. Phys.* — 1984. — Vol. 80. — P. 4403–4409.
16. Handbook of nanostructured materials and nanotechnology / L. R. Ram-Mohan, D. Dossa, I. Vurgaftman, J. R. Meyer; Ed. by H. Nalwa. — New York: Academic Press, 1998.
17. Magnetic polaron on dangling bond spins in CdSe colloidal nanocrystals / L. Biadala, E.V. Kozhemyakina, A. V. Rodina, D.R. Yakovlev, B. Siebers, N. Aubert, M. Nasilowski, Z. Hens, B. Dubertret, Al. L. Efros, M. Bayer // *unpublished*.
18. Перель В.И., Захарченко Б.П. Основные физические явления при оптической ориентации // Оптическая ориентация / Под ред. Захарченко Б.П., Майер Ф. — АН СССР, Физ.-техн. ин-т им. А. Ф. Иоффе]: Л. Наука, Ленингр. отд-ние, 1989. — С. 11–16.
19. Spin spectroscopy of dark excitons in CdSe quantum dots to 60 T / E. Johnston-Halperin, D. Awschalom, S. Crooker, Al. L. Efros, M. Rosen, X. Peng, A. Alivisatos // *Phys. Rev. B.* — 2001. — Vol. 63, no. 20. — P. 205309.
20. Quantization of multiparticle Auger rates in semiconductor quantum dots / V. Klimov, A. Mikhailovsky, D. McBranch, C. Leatherdale, M. Bawendi // *Science.* — 2000. — Vol. 287, no. 5455. — Pp. 1011–1013.
21. Fluorescence intermittency in single cadmium selenide nanocrystals / M. Nirmal, B. O. Dabbousi, M. G. Bawendi, J. J. Macklin, J. K. Trautman, T. D. Harris, L. E. Brus // *Nature.* — 1996. — Vol. 383. — Pp. 802 – 804.
22. Gradient CdSe/CdS quantum dots with room temperature biexciton unity quantum yield / M. Nasilowski, P. Spinicelli, G. Patriarche, B. Dubertret // *Nano Lett.* — 2015. — Vol. 15, no. 6. — Pp. 3953–3958.