

На правах рукописи



ГОЛОВАТЕНКО АЛЕКСАНДР АНАТОЛЬЕВИЧ

**ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И
МАГНИТООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ЭКСИТОННЫХ КОМПЛЕКСОВ В
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧКАХ A2B6**

Специальность 01.04.10 – физика полупроводников

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург
2018

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

Научный руководитель:

Родина Анна Валерьевна, доктор физико-математических наук, профессор РАН, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук, старший научный сотрудник лаборатории оптики полупроводников

Официальные оппоненты:

Манцевич Владимир Николаевич, доктор физико-математических наук, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова», ведущий научный сотрудник кафедры полупроводников отделения физики твёрдого тела физического факультета

Шамирзаев Тимур Сезгирович, доктор физико-математических наук, доцент, Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова Сибирского отделения РАН, ведущий научный сотрудник

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»

Защита состоится «20» декабря 2018 г. в 10 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Д 002.205.02 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки ФТИ им. А. Ф. Иоффе по адресу: 194021, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 26.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ФТИ им. А. Ф. Иоффе и на сайте www.ioffe.ru.

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

Автореферат разослан « ____ » _____ 2018 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
доктор физико-математических наук


Сорокин Л. М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Исследование свойств наноразмерных систем - одна из наиболее активно развивающихся областей современной физики. Важную роль в этой области играют полупроводниковые наноструктуры из материалов A_2B_6 (CdSe, CdTe, CdS, ZnSe, ZnTe). Сегодня, спустя почти 40 лет после обнаружения нанокристаллов CuCl в стеклянной матрице [1], уровень развития технологии синтеза позволяет получать нанобъекты различной формы и состава: эпитаксиальные квантовые точки [2], сфероидальные коллоидные квантовые точки [3], коллоидные структуры "квантовая точка в стержне" (англ. dot-in-rod) [4], а также коллоидные квазидвумерные квантовые ямы, обычно называемые наноплателетами (англ. nanoplatelets) [5]. Современные методы характеристики позволяют осуществлять самые тонкие эксперименты, включая исследование свойств одиночных квантовых точек [6]. Спектр областей применения полупроводниковых квантовых точек очень широк и постоянно увеличивается. Многие из этих применений (лазеры, медицина, солнечные батареи) основаны на использовании оптических свойств экситонных комплексов (экситоны, трионы, биэкситоны), локализованных в квантовых точках.

Оптические свойства экситонных комплексов зависят от параметров их тонкой энергетической структуры [7]. Для ее исследования применяются резонансные оптические методы (спектроскопия сужения линии фотолюминесценции, спектроскопия возбуждения фотолюминесценции, микро-фотолюминесценция) при температурах 2 – 10 К. Также важную роль играют магнитооптические методы, позволяющие исследовать взаимодействие уровней тонкой энергетической структуры и их зеемановское расщепление [8]. Для интерпретации получаемых результатов требуется понимание того, каким образом вид локализирующего потенциала, обменное взаимодействие электрона и дырки, встроенное кристаллическое поле, форма квантовой точки, корреляции между состояниями носителей заряда, а также воздействие внешних полей влияют на свойства тонкой энергетической структуры экситонных комплексов.

Цель настоящего исследования заключается в теоретическом описании состояний одиночных носителей заряда и экситонных комплексов в квантовых точках из полупроводников A_2B_6 , а также в моделировании их оптических и магнитооптических свойств.

Научная новизна работы состоит в решении конкретных задач:

1. Исследование структуры уровней размерного квантования электронов и дырок, а также экситонных комплексов, в сфероидальных квантовых точках A_2B_6 с градиентным изменением состава с учетом сложной структуры валентной зоны Γ_8 , одноосной анизотропии и внешнего магнитного поля.
2. Моделирование и анализ свойств тонкой энергетической структуры основного состояния экситона в коллоидных квантовых точках и наноплателетах CdSe со структурой цинковой обманки.
3. Изучение влияния внешнего магнитного поля и обменного поля поверхностных парамагнитных центров на излучательную рекомбинацию и степень циркулярной поляризации «темного» (оптически неактивного в дипольном приближении) экситона в коллоидных наноплателетах CdSe.
4. Исследование влияния внешнего магнитного поля на диполь-дипольный перенос возбуждения с участием темного экситона в плотном ансамбле коллоидных квантовых точек CdTe.

Практическая значимость работы состоит в том, что в ней произведен высокоточный вариационный расчет уровней размерного квантования дырки s - и p -симметрии с учетом сложной структуры валентной зоны Γ_8 в сфероидальных квантовых точках A_2B_6 с градиентным изменением состава. Вариационным методом получены волновые функции, хорошо описывающие как энергии уровней размерного квантования, так и их расщепление под воздействием кристаллического поля и аксиальной анизотропии формы квантовой точки. Также вариационным методом произведен расчет энергии связи биэкситона с учетом корреляции между одноименно заряженными носителями заряда. Теоретически изучено влияние обменного взаимодействия экситона с поверхностными парамагнитными центрами в наноплателетах без оболоч-

ки на скорость излучательной рекомбинации, а также на знак и величину степени циркулярной поляризации фотолюминесценции темного экситона во внешнем магнитном поле. Предложен метод определения преимущественной пространственной ориентации наноплателетов в ансамбле по величине степени циркулярной поляризации фотолюминесценции в больших магнитных полях. На основании моделирования кинетики распада фотолюминесценции во внешнем магнитном поле для плотного ансамбля коллоидных квантовых точек CdTe сделан вывод о доминирующем вкладе темного экситона в процесс диполь-дипольного переноса энергии между квантовыми точками различного размера при низких температурах.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Знак анизотропного расщепления состояний дырки s - и p -симметрии с полным угловым моментом $3/2$ и проекциями момента $\pm 3/2$ и $\pm 1/2$ на ось анизотропии противоположен в сфероидальных квантовых точках с плавным локализирующим потенциалом при всех значениях отношения масс легкой и тяжелой дырок и одинаков в квантовых точках с резким потенциалом в диапазоне значений отношения масс от 0.14 до 0.35, характерном для полупроводников A_2B_6 .
2. В коллоидных квантовых точках CdSe со структурой цинковой обманки нижнее темное состояние тонкой структуры экситона с проекцией углового момента ± 2 на ось анизотропии заселяется при резонансном возбуждении нижнего оптически активного состояния с проекцией ± 1 , и не заселяется при резонансном возбуждении более высоких оптически активных состояний с проекциями ± 1 и 0. Темный экситон дает вклад в фотолюминесценцию при низких температурах как без участия фононов, так и с испусканием от одного до трех оптических фононов.
3. Знак и величина степени магнитной циркулярной поляризации фотолюминесценции в коллоидных наноплателетах CdSe без оболочки определяется обменным взаимодействием экситона с поверхностными парамагнитными центрами, спины которых поляризованы во внешнем магнитном поле.

4. Перенос возбуждения в плотных ансамблях коллоидных квантовых точек CdTe при низких температурах определяется диполь-дипольным взаимодействием с участием темного экситона, дипольный момент которого появляется за счет подмешивания состояния светлого экситона и возрастает во внешнем поперечном магнитном поле.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на заседании ученого совета отделения физики твердого тела ФТИ им. А. Ф. Иоффе, семинаре лаборатории оптики полупроводников и спинотроники ФТИ им. А. Ф. Иоффе, низкоразмерном семинаре в ФТИ им. А. Ф. Иоффе, рабочем совещании в университете г. Дортмунд (Германия), школе-семинаре «Экситоны в кристаллах и наноструктурах. К 120-летию со дня рождения Е. Ф. Гросса» (Санкт-Петербург, 2017), семинаре «От экситона к спинтронике. Семинар к 90-летию со дня рождения Б. П. Захарчени» (Санкт-Петербург, 2018), международной конференции «Nanostructures: Physics and Technology» (Санкт-Петербург, 2014, 2015, 2017), Российской конференции по физике полупроводников (Звенигород, 2015 и Екатеринбург, 2017), XIX и XXI симпозиумах «Нанофизика и нанoeлектроника» (Нижний Новгород, 2015, 2017), международном симпозиуме «44th International School and Conference on the Physics of Semiconductors “Jaszowiec 2015”» (Висла, Польша, 2015), международном симпозиуме «PCNSPA - Photonic Colloidal Nanostructures: Synthesis, Properties, and Applications» (Санкт-Петербург, 2016, 2018), семинаре-совещании «Single Nanostructures, Nanomaterials, Aerogels and their Interactions: Combining Quantum Physics and Chemistry» (Дрезден, 2018).

Публикации. По результатам исследований, представленных в диссертации, опубликовано 13 работ. Список работ приведен в Заключении.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Она содержит 145 страниц текста, включая 39 рисунков и 3 таблицы. Список цитируемой литературы содержит 140 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обоснована актуальность проведенных исследований, сформулированы цель и научная новизна работы, перечислены основные положения, выносимые на защиту, а также кратко изложено содержание диссертации.

Первая глава «Одночастичные состояния в сфероидално симметричных потенциалах гармонического осциллятора и Гаусса» посвящена вариационному расчету энергии двух нижних уровней размерного квантования электрона и дырки в потенциалах гармонического осциллятора и Гаусса с учетом сложной структуры валентной зоны Γ_8 в полупроводниках CdSe, CdTe, ZnSe, ZnTe. Оригинальная часть главы написана по результатам работ [A1,A2].

В §1.1 представлен обзор работ, посвященных решению задачи об энергии основного состояния дырки в валентной зоне Γ_8 для различных сферически симметричных потенциалов [7]. Показано, что решение аналогичной задачи для плавных потенциалов (гармонический осциллятор и потенциал Гаусса) актуально для квантовых точек с градиентным составом, получаемых методами коллоидного синтеза и молекулярно-пучковой эпитаксии [2, 9].

В §1.2 вариационным методом решена задача об уровнях энергии размерного квантования одиночных электрона и дырки в валентной зоне Γ_8 для случая сферически симметричных потенциалов гармонического осциллятора $V_{\text{osc}}(r) = \kappa r^2/2$, где κ - жесткость осциллятора, и потенциала Гаусса $V_G(r) = V_{\text{off}}(1 - \exp[-r^2/a^2])$, где V_{off} - высота потенциального барьера, a - характерный масштаб изменения потенциала, причем $\kappa = 2V_{\text{off}}/a^2$. Решение задачи для дырки осуществлялось с применением гамильтониана Латтинжера в сферическом приближении в пределе бесконечно большого спин-орбитального расщепления. Был подобран вид пробных волновых функций, позволяющий с высокой точностью рассчитать энергии размерного квантования E_α для состояний дырки $\alpha = 1S_{3/2}$ (основное состояние) и $\alpha = 1P_{3/2}$ (первое возбужденное состояние) при произвольном отношении масс легкой и тяжелой дырки $\beta = m_{lh}/m_{hh}$.

В §1.3 представлен анализ влияния аксиальной анизотропии потенциала и встроенного кристаллического поля на расщепление состояний с различным модулем проекции полного углового момента дырки $|M| = 1/2$ и $|M| = 3/2$. Влияние данных факторов учтено по теории возмущений первого порядка путем усреднения соответствующих операторов на волновых функциях сферического приближения. Установлено, что знак расщепления в кристаллическом поле не зависит от вида потенциала, а нижнее состояние дырки всегда имеет проекцию $|M| = 3/2$. Знак расщепления $\Delta_\alpha = E_{\alpha,|M|=1/2} - E_{\alpha,|M|=3/2}$, вызванного аксиальной анизотропией плавного локализующего потенциала, противоположен для состояний $1S_{3/2}$ и $1P_{3/2}$ и не зависит от параметра β при заданном знаке параметра анизотропии μ (см. рис. 1). Для потенциала бесконечно глубокой квантовой ямы расщепление имеет сложную зависимость от β . Обнаружен эффект инверсии порядка уровней дырки $1S_{3/2}$ и $1P_{3/2}$ в анизотропном потенциале бесконечно глубокой квантовой ямы в области $\beta \approx 0.15$. Результаты расчета по теории возмущений хорошо согласуются с численным расчетом.

В §1.4 теоретически исследовано зеемановское расщепление состояния дырки $1S_{3/2}$ в сферических потенциалах различного типа. Установлено, что величина g-фактора резидентной дырки, вычисленного согласно [10], в материалах CdSe, CdTe, ZnSe, ZnTe слабо зависит от типа локализующего потенциала и $g_h \approx -1$. В случае дырки в локализованном экситоне g-фактор дырки определяется эффективной массой электрона и параметрами Латтинжера конкретного материала.

Краткие итоги главы 1 подведены в §1.5.

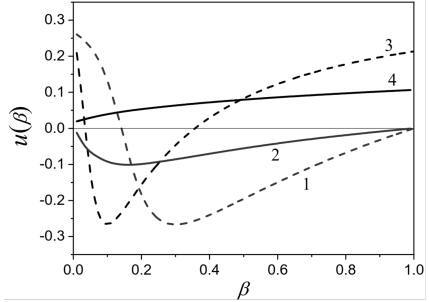


Рис. 1: Зависимость функции $u_{1S_{3/2}} = -\Delta_{1S_{3/2}}(\beta)/2\mu E_{1S_{3/2}}(\beta)$ (кривые 1,2) и $u_{1P_{3/2}} = -\Delta_{1P_{3/2}}(\beta)/2\mu E_{1P_{3/2}}(\beta)$ (кривые 3,4) для уровней размерного квантования $1S_{3/2}$ и $1P_{3/2}$, соответственно, в потенциалах гармонического осциллятора (сплошные кривые) и бесконечно глубокой квантовой ямы (пунктирные кривые).

Вторая глава «Корреляция состояний электронов и дырок в экситонах и биэкситонах» посвящена анализу влияния типа локализирующего потенциала на энергию связи экситона и биэкситона. Оригинальная часть главы написана по результатам работ [A2,A3,A4,A5,A6].

В §2.1 дается обзор работ, посвященных исследованию энергии связи биэкситона в эпитаксиальных и коллоидных квантовых точках CdSe. Известно, что энергия связи биэкситона в таких квантовых точках положительна и может достигать десятков мэВ. Данный результат может быть объяснен только с учетом корреляции между состояниями носителей заряда, образующих биэкситон [11]. Сложная структуры валентной зоны Γ_8 приводит к появлению серии биэкситонных состояний, отличающихся суммарным угловым моментом Q двух дырок, что также должно учитываться при расчетах [12].

В §2.2.1 приводится сравнение энергии связи экситона, вычисленной по теории возмущений и вариационным методом с учетом корреляции между состояниями электрона и дырки. Выявлена область отношения энергий квантования электрона и дырки, при которых реализуется адиабатический режим для дырки.

В §2.2.2 выполнен расчет плотности экситонных состояний в ансамбле эпитаксиальных квантовых точек CdZnSe с плотностью точек $10^{10} - 10^{11} \text{ см}^{-2}$. Сравнение расчетной плотности экситонных состояний с линией фотолюминесценции при гелиевых температурах показывает, что квантовые точки при такой плотности не могут рассматриваться в качестве полностью изолированных центров локализации экситонов.

В §2.3.1 приводится расчет энергии связи биэкситона, образованного электронами и дырками в случае простой валентной зоны. Анализируются биэкситоны в сферических потенциалах бесконечно глубокой прямоугольной квантовой ямы, гармонического осциллятора и Гаусса. Предложен метод учета корреляций одноименно заряженных носителей в рамках вариационного расчета, основывающийся на подходе, использованном ранее для отрицательно заряженного иона водорода [13].

Волновая функция биэкситона в данном методе имеет вид:

$$\Phi = \Psi(\mathbf{r}_{e1}, \mathbf{r}_{e2})\Psi(\mathbf{r}_{h1}, \mathbf{r}_{h2}) (1 + C_p^e(\mathbf{r}_{e1} - \mathbf{r}_{e2})^2) (1 + C_p^h(\mathbf{r}_{h1} - \mathbf{r}_{h2})^2), \quad (1)$$

где $\Psi(\mathbf{r}_{e1}, \mathbf{r}_{e2}), \Psi(\mathbf{r}_{h1}, \mathbf{r}_{h2})$ — пространственно четные двухчастичные волновые функции электронной и дырочной подсистемы; C_p^e, C_p^h — вариационные параметры, учитывающие поляризацию одноименно заряженных носителей заряда. Показано, что учет поляризации в электронной и дырочной подсистемах приводит к значительному увеличению расчетной энергии связи биэкситона в исследуемых потенциалах (см. рис. 2).

В §2.3.2 приведен расчет энергии связи биэкситона в потенциале гармонического осциллятора с учетом сложной структуры валентной зоны Γ_8 и обменного взаимодействия между дырками в пределе $\beta = m_{lh}/m_{hh} = 0$. Рассмотрены биэкситоны, образованные двумя электронами в основном состоянии $1S_e$ и различными комбинациями двух дырок в состояниях $1S_{3/2}$ и $1P_{3/2}$: $1S_e^2 1S_{3/2}^2$, $1S_e^2 1P_{3/2}^2$ — биэкситоны несмешанного типа, $1S_e^2 1S_{3/2}^1 1P_{3/2}^1$ — биэкситон смешанного типа. Для несмешанных биэкситонов энергии состояний с $Q = 1, 3$ равны и оказывается много больше энергии состояний с $Q = 0, 2$, а состояние с $Q = 2$ является основным. В биэкситоне смешанного типа основное состояние соответствует $Q = 0$, следующее по энергии состояние характеризуется $Q = 3$, а состояния с $Q = 1, 2$ имеют одинаковую энергию. При этом энергии всех состояний

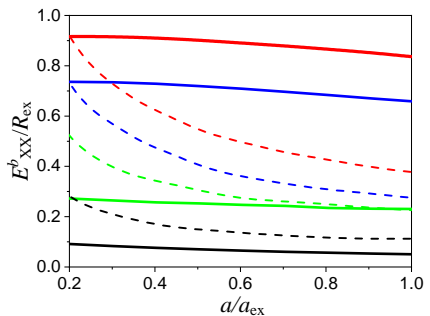


Рис. 2: Зависимость энергии связи биэкситона от размера квантовой точки a для потенциалов бесконечно глубокой квантовой ямы (пунктирные кривые) и потенциала гармонического осциллятора либо Гаусса (сплошные кривые). При расчете не учитывается поляризация носителей заряда (черный), учтена поляризация в электронной (зеленый), дырочной (синий), обеих (красный) подсистемах. В качестве единиц измерения энергии и длины выбраны экситонный Ридберг $R_{ex} = 15$ мэВ и экситонный боровский радиус $a_{ex} = 5.6$ нм в объемном CdSe, соответственно.

смешанного биэкситона отличаются лишь незначительно. Положительная энергия связи для основного состояния биэкситона $1S_e^2 1S_{3/2}^2$ реализуется только при $Q = 2$.

Краткие итоги главы 2 подведены в §2.6.

В третьей главе «Тонкая энергетическая структура в коллоидных квантовых точках и наноплателетах CdSe» приводятся результаты моделирования размерной зависимости расщепления двух нижних подуровней тонкой энергетической структуры основного состояния экситона в коллоидных сферических квантовых точках CdSe со структурой вюрцита и цинковой обманки, а также в коллоидных наноплателетах CdSe. Оригинальная часть главы написана по результатам работ [A7,A13].

В §3.1,3.2 приведен обзор предыдущих теоретических и экспериментальных исследований в данном направлении. Приводится общий вид тонкой энергетической структуры экситона с учетом встроенного кристаллического поля и обменного взаимодействия электрона и дырки [7]. Обсуждаются влияние различия диэлектрических проницаемостей материала квантовой точки и матрицы, а также соотношение вкладов короткодействующего и дальнедействующего обменного взаимодействия электрона и дырки [14].

В §3.3 осуществлено моделирование спектров сужения линии фотолюминесценции (FLN) и спектров возбуждения фотолюминесценции (PLE) в ансамблях коллоидных сферических квантовых точек CdSe диаметром 3-6 нм со структурой вюрцита и цинковой обманки. Экспериментальная часть исследования выполнена в техническом университете г. Берлин (Германия). В результате моделирования установлено, что наблюдаемые пики в спектрах PLE и FLN соответствуют резонансному возбуждению в квантовых точках различного размера нижнего оптически активного состояния тонкой структуры с последующей релаксацией в состояние темного экситона с проекцией углового момента на ось анизотропии $F = \pm 2$, который излучательно рекомбинирует без участия фононов, а также с испусканием от 1 до 3 оптических фононов. В случае квантовых точек CdSe со структурой цинковой обманки

для описания экспериментальных данных необходимо предположение о наличии аксиальной анизотропии во всем диапазоне исследуемых размеров.

В §3.4 приводится теоретический расчет энергетического расщепления между темным и светлым экситоном в коллоидных наноплателетах CdSe толщиной 0.9, 1.2, 1.5 нм. Проведено сравнение результатов расчета с экспериментальными результатами, полученными в ФТИ им. А. Ф. Иоффе и техническом университете г. Дортмунд (Германия).

Величина расщепления может быть определена из экспериментальных данных по кинетике распада фотолюминесценции при различных температурах с использованием системы кинетических уравнений для населенностей уровней светлого и темного экситона. Установлено, что расщепление между подуровнями в исследуемых образцах составляет порядка 3-6 мэВ и растет обратно пропорционально толщине наноплателета $\Delta E_{AF} \propto 1/L$. Полученные значения расщепления

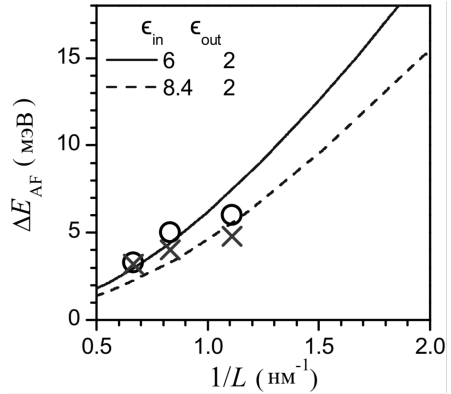


Рис. 3: Зависимость расщепления ΔE_{AF} от толщины наноплателета. Линии - результаты расчета. Крестики - данные FLN, кружки - данные из температурной зависимости времени распада ФЛ.

согласуются с результатами других экспериментальных методик (см. рис. 3). Показано, что зависимость расщепления ΔE_{AF} от толщины наноплателета определяется короткодействующим обменным взаимодействием электрона и дырки с учетом различия диэлектрических проницаемостей наноплателета ϵ_{in} и внешней матрицы ϵ_{out} . Зависимость расщепления между состояниями темного и светлого экситона ΔE_{AF} описывается выражением:

$$\Delta E_{AF} = \Delta_{exch} |\Psi(0)|^2 / L, \quad (2)$$

где Δ_{exch} - константа короткодействующего обменного взаимодействия, $\Psi(0)$ - волновая функция относительного движения экситона в плоскости наноплателета при совпадающих координатах электрона и дырки.

Краткие итоги главы 3 подведены в §3.5 .

Четвертая глава «Магнитная циркулярная поляризация фотолюминесценции в наноплателетах CdSe» посвящена анализу магнитной циркулярной поляризации фотолюминесценции отрицательного триона, а также темного экситона с учетом обменного взаимодействия с поверхностными парамагнитными центрами в наноплателетах CdSe. Оригинальная часть главы написана по результатам работ [A8,A10,A11,A12,A13].

Начинается глава с §4.1, в котором дается обзор работ, посвященных исследованию магнитной циркулярной поляризации фотолюминесценции экситонов в коллоидных квантовых точках [4, 15].

В §4.2 теоретически рассмотрены механизмы активации излучательной рекомбинации темного экситона в наноплателетах за счет внешнего магнитного поля и обменного взаимодействия с поверхностными парамагнитными центрами.

В §4.3 теоретически рассмотрено влияние неоднородности ансамбля наноплателетов и обменного взаимодействия с поверхностными парамагнитными центрами на степень циркулярной поляризации фотолюминесценции. В §4.3.1 показано, что неоднородность времени жизни и зеемановского расщепления темного экситона в ансамбле коллоидных наноплателетов проявляет себя как дополнительное время спиновой релаксации во временной зависимости степени циркулярной поляризации фотолюминесценции. В §4.3.2 установлено, что обменное взаимодействие с поверхностными парамагнитными центрами может влиять на степень магнитной циркулярной поляризации темного экситона как за счет создания эффективного обменного поля, так и за счет спин-зависимой рекомбинации спиновых подуровней темного экситона.

В §4.4 проведено моделирование экспериментальных зависимостей степени магнитной циркулярной поляризации в ансамблях коллоидных наноплателетов CdSe без внешней оболочки и с оболочкой из ZnS. Для

образцов без оболочки качественное описание наблюдаемых зависимостей получено с учетом эффективного обменного поля парамагнитных поверхностных центров, поляризованных во внешнем магнитном поле. В случае образца CdSe#2 температурная зависимость критического магнитного поля B_c , при котором степень циркулярной поляризации обращается в ноль, свидетельствует о преимущественной рекомбинации темного экситона за счет обменного взаимодействия с поверхностными парамагнитными центрами.

В §4.5 приведен расчет степени магнитной циркулярной поляризации фотолюминесценции ансамбля коллоидных наноплателетов CdSe толщиной 1.2 нм с оболочкой CdS толщиной 8.5 нм. Результаты расчета сравниваются с экспериментальными результатами, полученными в ФТИ им. А. Ф. Иоффе и техническом университете г.Дортмунд (Германия). В исследуемых образцах время жизни экситонного комплекса не зависит от магнитного поля и температуры, а степень циркулярной поляризации фотолюминесценции имеет отрицательный знак, что указывает на фотолюминесценцию отрицательно заряженных трионов. Кроме этого, насыщение степени циркулярной поляризации в полях $B > 15$ Тл зависит от концентрации исходного коллоидного раствора. В случае отрицательного триона степень циркулярной поляризации определяется зеемановским расщеплением тяжелой дырки. Большое расщепление состояний легких и тяжелых дырок порядка 100 мэВ приводит к сильной анизотропии g-фактора тяжелой дырки и отсутствию зеемановского расщепления в вертикаль-

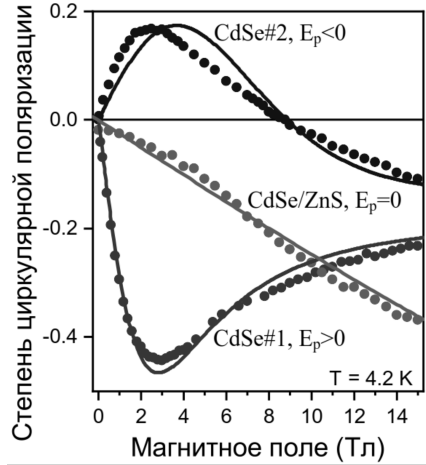


Рис. 4: Сравнение результатов теоретического расчета (сплошные кривые) с учетом энергии обменного взаимодействия E_p с поверхностными парамагнитными центрами и экспериментальных данных для наноплателетов CdSe без оболочки (CdSe#1 и CdSe#2) и с оболочкой ZnS (CdSe/ZnS).

ных наноплателетах с осью анизотропии $c \perp B$. Из результатов моделирования степени циркулярной поляризации был сделан вывод, что увеличение концентрации исходного коллоидного раствора приводит к росту доли вертикальных наноплателетов, дающих неполяризованный вклад в сигнал фотолюминесценции.

В **пятой главе** «Диполь-дипольный перенос возбуждения с участием темного экситона в ансамбле коллоидных квантовых точек CdTe» приводятся результаты теоретического расчета кинетики распада фотолюминесценции с учетом процессов переноса возбуждения в плотном ансамбле коллоидных квантовых точек CdTe. Оригинальная часть главы написана по результатам работ [A8,A9].

В **§5.1** приводится обзор работ, посвященных исследованию процессов безызлучательного переноса энергии в различных системах с квантовыми точками. Известно, что в ансамблях квантовых точек при характерном расстоянии между соседними точками порядка 10 нм может происходить безызлучательный диполь-дипольный перенос энергии, выражающийся в спектральной диффузии максимума линии фотолюминесценции и спектральной зависимости времени распада [16]. При этом ранее не была исследована возможность участия в данном переносе состояния темного экситона, которое оказывается преимущественно заселено при температурах ниже 10 К.

В **§5.2** построена теоретическая модель процессов переноса между квантовыми точками различного размера для случая, когда первый возбужденный уровень энергии в большой квантовой точке совпадает с основным уровнем энергии в маленькой квантовой точке. Проведено сравнение с экспериментальными результатами, полученными в техническом университете г.Дортмунд (Германия). Рассмотрена и решена система кинетических уравнений для населенностей состояний светлого и темного экситона с учетом диполь-дипольного переноса между квантовыми точками малого (доноры) и большого (акцепторы) диаметра. Результаты моделирования показали, что наблюдаемые изменения кинетики распада фотолюминесценции могут быть интерпретированы как результат увеличения дипольного момента темного экситона в попереч-

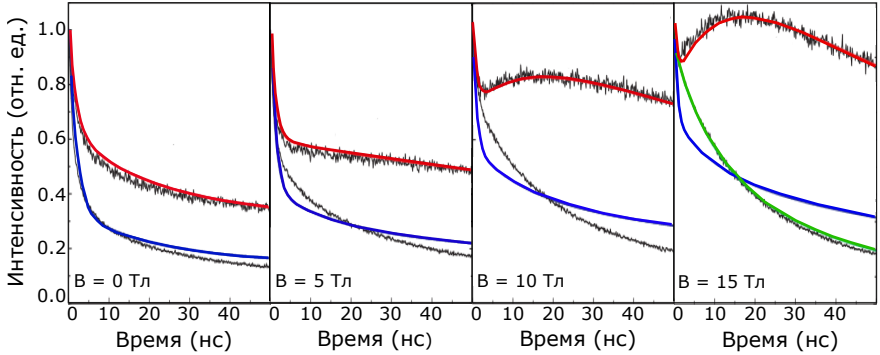


Рис. 5: Кинетика распада сигнала фотолюминесценции для донорных квантовых точек на энергии $E_d = 2.04$ эВ и акцепторных квантовых точек на энергии $E_a = 1.93$ эВ при различных значениях внешнего магнитного поля. Черные кривые - экспериментальные данные, красные и синие линии - результаты теоретического расчета с учетом одного канала переноса энергии, зеленая линия на панели с $B = 15$ Тл - результат моделирования с учетом дополнительного канала ухода экситона из донорных точек.

ном магнитном поле, приводящего к сокращению его времени излучательной рекомбинации и времени безызлучательного переноса энергии с его участием. Решение системы кинетических уравнений в стационарном режиме показало, что сдвиг максимума линии фотолюминесценции от ансамбля не зависит от величины магнитного, что и наблюдалось экспериментально.

Краткие итоги главы 5 подведены в §5.3.

В Заключении обобщены основные результаты работы:

1. Изучены состояния дырки s - и p -симметрии с полным моментом $3/2$ ($1S_{3/2}$ и $1P_{3/2}$) в сферически симметричных потенциалах гармонического осциллятора и Гаусса. Построены пробные волновые функции, позволяющие с высокой степенью точности рассчитать энергии размерного квантования, анизотропное расщепление уровней и эффективный g -фактор дырки.

2. Изучено анизотропное расщепление состояний дырки $1S_{3/2}$ и $1P_{3/2}$ с модулем проекции полного углового момента $3/2$ и $1/2$ на ось

анизотропии в сфероидальных квантовых точках. Показано, что знак расщепления противоположен при всех значения отношения масс легкой и тяжелой дырки $\beta = m_{lh}/m_{hh}$ в случае потенциалов гармонического осциллятора и Гаусса. В случае потенциала бесконечно глубокой квантовой ямы знак расщепления зависит от величины β и одинаков для состояний $1S_{3/2}$ и $1P_{3/2}$ в области $\beta \approx 0.2$, характерном для рассматриваемых материалов A_2B_6 .

3. Показано, что в материалах CdTe, ZnTe, CdSe, ZnSe со структурой цинковой обманки теоретически рассчитанный g-фактор резидентной дырки, локализованной в сферически симметричном потенциале, слабо зависит от конкретного вида потенциала и равен $g_h \approx -1$. Для дырки в объемном материале или дырки в локализованном экситоне значение g-фактора определяется параметрами Латтинжера конкретного материала. Для вюрцитного CdSe во всех рассматриваемых случаях $g_h \approx -1$.

4. Моделирование плотности экситонных состояний показало, что эпитаксиальные квантовые точки CdZnSe в ансамбле с плотностью квантовых точек $10^{10} - 10^{11} \text{ см}^{-2}$ не могут рассматриваться в качестве полностью изолированных центров локализации экситонов.

5. Предложен вид двухчастичных пробных волновых функций электронной и дырочной подсистемы, позволяющий учесть корреляции между одноименно заряженными частицами в биэкситоне и существенно повысить расчетную энергию связи биэкситона, которая хорошо согласуется с ранее опубликованными результатами. Показано, что тонкая энергетическая структура уровней биэкситона с различным значением суммарного углового момента двух дырок различна для состояний несмешанного ($1S_e^2 1S_{3/2}^2, 1S_e^2 1P_{3/2}^2$) и смешанного типа ($1S_e^2 1S_{3/2}^1 1P_{3/2}^1$).

6. Показано, что в сферических коллоидных квантовых точках zb-CdSe и w-CdSe основным состоянием тонкой энергетической структуры краевого экситона является темный экситон $F = \pm 2$, который может рекомбинировать как без участия фононов, так и с испусканием от одного до трех оптических фононов. Для квантовых точек zb-CdSe в спектрах возбуждения фотолуминесценции темного экситона

$F = \pm 2$ наблюдается пик, соответствующий только нижнему оптически активному состоянию тонкой энергетической структуры краевого экситона. Одинаковый вид зависимости расщепления нижних состояний тонкой энергетической структуры указывает на наличие аксиальной анизотропии в квантовых точках $zb\text{-CdSe}$ всех размеров.

7. Исследовано расщепление нижних состояний тонкой энергетической структуры экситона в коллоидных наноплателетах CdSe со структурой цинковой обманки различной толщины. Установлено, что расщепление масштабируется обратно пропорционально толщине наноплателетов и является результатом короткодействующего обменного взаимодействия электрона и дырки в условиях диэлектрического конфайнмента.

8. Изучены механизмы активации излучательной рекомбинации и степень циркулярной поляризации фотolumинесценции темного экситона в коллоидных наноплателетах во внешнем магнитном поле и обменном поле поверхностных парамагнитных центров. Показано, что поляризация поверхностных парамагнитных центров во внешнем магнитном поле создает дополнительный обменный вклад в зеемановское расщепление экситона и делает его излучательную рекомбинацию спин-зависимой.

9. Установлено, что в коллоидных наноплателетах CdSe/CdS сигнал фотolumинесценции обусловлен рекомбинацией отрицательно заряженных трионов. Показано, что моделирование степени циркулярной поляризации фотolumинесценции в магнитном позволяет определить преимущественную ориентацию наноплателетов CdSe/CdS на подложке в зависимости от плотности ансамбля.

10. Из моделирования кинетик распада фотolumинесценции установлено, что темный экситон доминирует в диполь-дипольном переносе возбуждения между квантовыми точками CdTe . Показано, что с ростом магнитного поля ускоряется как время излучательной рекомбинации, так и время ферстеровского переноса с участием темного экситона, при этом эффективность безызлучательного переноса меняется слабо.

Основные результаты научно-квалификационной работы изложены в публикациях:

- [A1] Semina M. A., Golovatenko A. A., Rodina A. V. Ground state of the holes localized in II-VI quantum dots with Gaussian potential profiles // *Phys. Rev. B.* – 2016. – Vol. 93. – P. 045409.
- [A2] Головатенко А. А., Семина М. А., Родина А. В., Шубина Т. В. Экситоны и биэкситоны в сфероидальных квантовых точках A2B6 // *ФТТ.* - 2018. - В. 8. - С. 1467.
- [A3] Головатенко А. А., Семина М. А., Родина А. В., Шубина Т. В. Биэкситон в A2B6 квантовых точках с различным локализирующим потенциалом // *ФТТ.* – 2017. – В. 59, Т. 6. – С. 1192.
- [A4] Golovatenko A. A., Semina M. A., Rodina A. V., Shubina T. V. Biexciton binding energy in spherical QDs with Γ_8 valence band // *Semiconductors.* – 2018. – Vol. 52, No. 5. – P. 554–557.
- [A5] Golovatenko A. A., Semina M. A., Rodina A. V., Shubina T. V. Density of states and photoluminescence spectra in the dense arrays of CdSe/ZnSe quantum dots with Gaussian potential profile // *Acta Phys. Pol. A* – 2016. – Vol. 129. – P. A107-A110.
- [A6] Shubina T. V., Rodina A. V., Semina M. A., Golovatenko A. A., Toropov A. A., Rakhlin M.V., Sedova I.V., Sorokin S.V., Gronin S. V., Sitnikova A. A., Kuritsyn D. I., Sergeev S. M., Krasil'nik Z. F., Ivanov S. V., Spectral selection of excitonic transitions in a dense array of CdSe/ZnSe quantum dots // *Phys. Status. Solidi B.* – 2016. – Vol. 253, No. 8. – P. 1485-1489.
- [A7] Shornikova E. V., Biadala L., Yakovlev D. R., Sapega V. F., Kusrayev Y. G., Mitioglu A. A., Ballottin M. V., Christianen P. C. M., Belykh V. V., Kochiev M. V., Sibeldin N. N., Golovatenko A. A., Rodina A. V., Gippius N. A., Kuntzmann A., Jiang Y., Nasilowski M., Dubertret B., Bayer M. Addressing the exciton fine structure in

- colloidal nanocrystals: the case of CdSe nanoplatelets // *Nanoscale*. – 2018. – Vol. 10. – P. 646–656.
- [A8] Liu F., Rodina A. V., Yakovlev D. R., Greulich A., Golovatenko A. A., Susha 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. – P. 115306.
- [A9] Liu F., Rodina A. V., Yakovlev D. R., A. A. Golovatenko, Greulich A., Vakhtin E. D., Susha A., Rogach A. L., Kusrayev Yu. G. and Bayer M. Förster energy transfer of dark excitons enhanced by a magnetic field in an ensemble of CdTe colloidal nanocrystals // *Phys. Rev. B*. – 2015. – Vol. 92. –P. 125403.
- [A10] Shornikova E. V., Biadala L., Yakovlev D. R., Feng D., Sapega V. F., Flipo N., Golovatenko A. A., Semina M. A., Rodina A. V., Mitioğlu A. A., Ballottin M. V., Christianen P. C. M., Kusrayev Y. G., Nasilowski M., Dubertret B., Bayer M. Electron and hole g-factors and spin dynamics of negatively charged excitons in CdSe/CdS colloidal nanoplatelets with thick shells // *Nano Letters*. – 2018. – Vol. 18, No. 1. – P. 373–380.
- [A11] Rodina A.V., Golovatenko A. A., Shornikova E. V., Yakovlev D. R., Efros Al. L. Dangling bond spins controlling recombination dynamics of excitons in colloidal nanocrystals and nanoplatelets // *Semiconductors*. – 2018. – Vol.52, No. 5. – P. 572–574.
- [A12] Rodina A.V., Golovatenko A. A., Shornikova E. V., Yakovlev D. R., Efros Al. L. Effect of dangling bond spins on the dark exciton recombination and spin polarization in CdSe colloidal nanostructures // *Journal of Electronic Materials*. - 2018. – Vol.47, №8. - P.4338-4344.
- [A13] Родина А.В., Головатенко А.А., Шорникова Е.В., Яковлев Д.Р. Спиновая физика экситонов в коллоидных нанокристаллах // *ФТТ* - 2018. - В.8 - С.1525.

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] Structural and chemical analysis of CdSe/ZnSe nanostructures by transmission electron microscopy / N. Peranio, A. Rosenauer, D. Gerthsen et al. // *Phys. Rev. B.* — 2000. — Vol. 61, no. 23. — Pp. 16015–16024.
- [3] *Brus L. E.* A simple model for the ionization potential, electron affinity, and aqueous redox potentials of small semiconductor crystallites // *J. Chem. Phys.* — 1983. — Vol. 79. — P. 5566.
- [4] Exciton spin dynamics and photoluminescence polarization of CdSe/CdS dot-in-rod nanocrystals in high magnetic fields / B. Siebers, L. Biadala, D. R. Yakovlev et al. // *Phys. Rev. B.* — 2015. — Vol. 91, no. 15. — P. 155304.
- [5] *Ithurria S., Dubertret B.* Quasi 2d colloidal CdSe platelets with thicknesses controlled at the atomic level // *J. Am. Chem. Soc.* — 2008. — Vol. 130, no. 49. — Pp. 16504–16505.
- [6] Bright-exciton fine structure and anisotropic exchange in CdSe nanocrystal quantum dots / M. Furis, H. Htoon, M. A. Petruska et al. // *Phys. Rev. B.* — 2006. — Vol. 73, no. 24. — P. 241313R.
- [7] Band-edge exciton in quantum dots of semiconductors with a degenerate valence band: Dark and bright exciton states / A. L. Efros, M. Rosen, M. Kuno et al. // *Phys. Rev. B.* — 1996. — Vol. 54, no. 7. — Pp. 4843–4856.
- [8] *Ивченко Е. Л.* Магнитная циркулярная поляризация фотолюминесценции экситонов // *ФТТ.* — 2018. — Т. 8. — С. 1471.
- [9] Graded alloyed CdZnSe nanocrystals with high luminescence quantum yields and stability for optoelectronic and biological

- applications / S. K. Panda, S. G. Hickey, C. Waurisch, A. Eychmüller // *J. Mat. Chem.* — 2011. — Vol. 21, no. 31. — P. 11550.
- [10] Гельмонт Б. Л., Дьяконов М. И. g-фактор акцепторов в полупроводниках со структурой алмаза // *ФТП.* — 1973. — Т. 7, № 10. — С. 2013–2016.
- [11] Califano M., Franceschetti A., Zunger A. Lifetime and polarization of the radiative decay of excitons, biexcitons, and trions in CdSe nanocrystal quantum dots // *Phys. Rev. B.* — 2007. — Vol. 75, no. 11. — P. 115401.
- [12] Аверкиев, Н. С., Родина, А. В. Многочастичные примесные комплексы в алмазоподобных полупроводниках // *ФТП.* — 1993. — Т. 35, № 4. — С. 1051–1066.
- [13] Chandrasekhar S. Some remarks on the negative hydrogen ion and its absorption coefficient. // *The Astrophysical Journal.* — 1944. — Vol. 100. — P. 176.
- [14] Гупалов С. В., Ивченко Е. Л. Тонкая структура экситонных уровней в нанокристаллах CdSe // *ФТП.* — 2000. — Т. 42, № 11. — С. 1976–1984.
- [15] Spin spectroscopy of dark excitons in CdSe quantum dots to 60 T / E. Johnston-Halperin, D. D. Awschalom, S. A. Crooker et al. // *Phys. Rev. B.* — 2001. — Vol. 63, no. 20. — P. 205309.
- [16] Kagan C. R., Murray C. B., Bawendi M. G. Long-range resonance transfer of electronic excitations in close-packed CdSe quantum-dot solids // *Phys. Rev. B.* — 1996. — Vol. 54, no. 12. — Pp. 8633–8643.