

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУК
ФИЗИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ им. П. Н. ЛЕБЕДЕВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ
НАУК

На правах рукописи

Меляков Сергей Романович

**Когерентная спиновая динамика носителей заряда и экситонов в
нанокристаллах свинцово-галоидных перовскитов**

1.3.8 – Физика конденсированного состояния

Диссертация
на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук
Яковлев Дмитрий Робертович

Москва – 2026

Оглавление

| | |
|--|-----------|
| Введение | 5 |
| Глава 1. Литературный обзор | 14 |
| 1.1 Зонная структура свинцово-галоидных перовскитов и их наноструктур | 14 |
| 1.2 Экситонные состояния | 19 |
| 1.3 Оптическое создание спиновой поляризации и её детектирование | 21 |
| 1.4 Эффект Зеемана и g -фактор Ланде в полупроводниковых структурах | 23 |
| 1.5 Спиновая прецессия | 25 |
| 1.6 Универсальная зависимость g -фактора в свинцово-галоидных перовскитах от ширины запрещенной зоны | 27 |
| 1.7 g -фактор в нанокристаллах | 29 |
| 1.8 Спиновая релаксация и дефазировка | 31 |
| 1.9 Механизмы спиновой релаксации | 33 |
| 1.10 Взаимодействие спинов носителей заряда с ядерной спиновой системой в свинцово-галоидных перовскитах | 35 |
| Глава 2. Методы и образцы | 38 |
| 2.1 Метод накачка-зондирование с измерением фарадеевского вращения (эллиптичности) | 38 |
| 2.2 Измерение динамики дифференциального пропускания | 42 |
| 2.3 Синтез нанокристаллов свинцово-галоидных перовскитов | 43 |
| Глава 3. Когерентная спиновая динамика носителей заряда в нанокристаллах свинцово-галоидных перовскитов | 45 |

| | | |
|-----------------|--|-----------|
| 3.1 | Введение | 45 |
| 3.2 | Когерентная спиновая динамика в коллоидных нанокристаллах CsPbBr ₃ | 45 |
| 3.3 | Когерентная спиновая динамика в нанокристаллах CsPbBr ₃ в стеклянной матрице | 56 |
| 3.4 | Когерентная спиновая динамика в нанокристаллах CsPb(Br,Cl) ₃ в стеклянной матрице | 61 |
| 3.5 | Когерентная спиновая динамика в нанокристаллах CsPbI ₃ в стеклянной матрице | 63 |
| 3.6 | Заключение по данной главе | 69 |
| Глава 4. | <i>g</i>-фактор Ланде в нанокристаллах свинцово-галоидных перовскитов | 70 |
| 4.1 | Введение | 70 |
| 4.2 | Зависимость <i>g</i> -фактора от размера в нанокристаллах CsPbI ₃ | 70 |
| 4.3 | Температурная зависимость <i>g</i> -фактора в нанокристаллах CsPbI ₃ | 79 |
| 4.4 | Дырочный <i>g</i> -фактор в нанокристаллах CsPbBr ₃ | 85 |
| 4.5 | Заключение по данной главе | 87 |
| Глава 5. | Взаимодействие носителей заряда с флюктуациями ядерного спина в нанокристаллах свинцово-галоидных перовскитов | 88 |
| 5.1 | Введение | 88 |
| 5.2 | Сверхтонкое взаимодействие дырок с флюктуациями ядерного спина в нанокристаллах CsPbBr ₃ | 88 |
| 5.3 | Сверхтонкое взаимодействие электронов с флюктуациями ядерного спина в нанокристаллах CsPbI ₃ | 101 |
| 5.4 | Заключение по данной главе | 107 |

| | |
|---|------------|
| Глава 6. Когерентная динамика светлого экситона в нанокристаллах CsPbI₃ | 109 |
| 6.1 Введение | 109 |
| 6.2 Когерентная динамика светлого экситона в нанокристаллах CsPbI ₃ | 111 |
| 6.3 Обсуждение полученных результатов | 118 |
| 6.4 Заключение по данной главе | 120 |
| Заключение | 121 |
| Благодарности | 124 |
| Список сокращений и условных обозначений | 125 |
| Публикации автора по теме диссертации | 128 |
| Список литературы | 130 |

Введение

Актуальность темы

Перовскиты — это класс материалов, имеющих кристаллическую структуру, как у CaTiO_3 . Среди этого семейства есть полупроводники, сверхпроводники, магнитные и сегнетоэлектрические материалы. Последнее десятилетие полупроводники на основе свинцово-галоидных перовскитов стали активно изучаться в различных областях науки. Интерес к ним обусловлен их фотоэлектрическими [1, 2, 3, 4] и оптоэлектронными свойствами [1, 2, 3, 5]. Перовскитные полупроводники также перспективны для хранения энергии [6], резистивной коммутационной памяти [7], нейроморфных вычислений [8], детектирования высокоэнергетического излучения [9] и других приложений [10]. Кроме этого они представляют большой интерес для фундаментальных исследований, поскольку их зонная структура значительно отличается от структуры обычных III-V и II-VI полупроводников, что позволяет наблюдать новые явления и проверять модели созданные для стандартных систем. Возможность создания двумерных слоев [11] и нанокристаллов (НК) [12, 13] на основе свинцово-галоидных перовскитов позволяет использовать размерное квантование в качестве инструмента для управления оптическими свойствами данных материалов. Недавно для перовскитов был реализован метод синтеза НК в стеклянной матрице, которая защищает их от внешнего воздействия и предотвращает деградацию [14].

Свинцово-галоидные перовскиты интересны для спиновой физики [3]. В первую очередь благодаря простой зонной структуре и спину $1/2$ как в зоне проводимости, так и в валентной зоне, что позволяет наблюдать спиновую прецессию и дырок, и электронов. Наличие центра инверсии подавляет механизм спиновой релаксации Дьяконова-Переля, который является одним из основных в полупроводниковых системах. Это делает свинцово-галоидные перовскиты

перспективным кандидатом для создания устройств спинtronики и полупроводниковых спиновых кубитов. Практическая реализация требует глубокого понимания процессов, определяющих поведение спина в данных материалах, чему и посвящена настоящая диссертация.

Спиновые свойства свинцово-галоидных перовскитов могут исследоваться различными оптическими и магнитооптическими методами. Среди них — оптическая ориентация и оптическое выстраивание [15, 16], поляризованное излучение в магнитном поле [17], фарадеевское или керровское вращение с временным разрешением [18, 19, 20, 21], дифференциальное пропускание с временным разрешением [22] и оптически детектируемый ядерный магнитный резонанс [21]. Среди вышеупомянутых методов особенно информативным является метод фарадеевского/керровского вращения с временным разрешением, поскольку он наглядно представляет данные о g -факторе Ланде электронов и дырок, временах спиновой когерентности, спиновой дефазировки и продольной спиновой релаксации. Он также чувствителен к сигналам от резидентных долгоживущих электронов и дырок, создаваемых фотозарядкой НК [19]. Времена спиновой дефазировки в свинцово-галоидных перовскитах обычно составляют от нескольких сотен пс до нескольких нс при криогенных температурах. Эффект спиновой синхронизации мод [23, 21] позволяет преодолеть это ограничение и получить доступ к временам спиновой когерентности, которые могут достигать 1 мс [24]. Для продольной спиновой релаксации также показаны длинные времена, лежащие в миллисекундном временном диапазоне [25, 24]. В НК CsPbBr_3 продемонстрирована спиновая когерентность носителей заряда вплоть до комнатной температуры [18] и реализована её оптическая манипуляция [20].

g -фактор Ланде носителей заряда и экситонов определяет величину зеемановского расщепления в магнитном поле и, таким образом, является ключевым параметром для спиновой физики. g -фактор в полупроводниках тесно связан с параметрами зонной структуры (например, эффективной массой носителей заряда). В силу низкой мобильности носителей заряда транспортные методы

неэффективны для свинцово-галоидных перовскитов, что делает инструменты спиновой физики практически безальтернативными для экспериментального исследования зонной структуры и проверки теоретических моделей. Недавно было обнаружено, что в объёмных свинцово-галоидных перовскитах g -факторы электронов, дырок и экситонов подчиняются универсальным зависимостям от ширины запрещённой зоны [26, 27]. В НК размерное квантование носителей заряда приводит к смешиванию основных электронных состояний с более высокоэнергетическими зонами, что приводит к значительной перенормировке g -фактора электронов (g_e), как предсказано теоретически в работе [28]. Для g -фактора дырки (g_h) предсказываемая перенормировка мала [28]. Однако экспериментальные данные представлены только для относительно больших НК с размерами больше 10 нм, что не позволяет проверить выдвинутую теоретическую модель. Для полноты картины важно изучить g -факторы в НК меньшего размера с более сильным эффектом размерного квантования.

Взаимодействие спинов носителей заряда с ядерной спиновой системой зачастую определяет спиновую релаксацию и дефазировку в полупроводниках. Криогенные температуры и сильная локализация носителей заряда, например, в квантовых точках (нанокристаллах), значительно усиливают проявление таких явлений [29, 30, 31, 32]. Ядерная спиновая система может быть сильно поляризована посредством взаимодействия с оптически ориентированными носителями заряда. В свою очередь, поле Оверхаузера поляризованных ядер действует на спины носителей заряда, вызывая их спиновое расщепление и усиливая спиновую дефазировку. Даже в случае неполяризованной ядерной спиновой системы наличие спиновых флуктуаций может контролировать спиновую динамику локализованных носителей заряда. Эта проблема была теоретически рассмотрена Меркуловым, Эфросом и Розеном в 2002 году [33]. Её наиболее яркое проявление в виде полупериода спиновой прецессии в нулевом внешнем магнитном поле наблюдалось только для электронных спинов в квантовых точках на основе GaAs [31] и ионах Ce^{3+} в кристаллах YAG [34]. В полупровод-

никах III-V и II-VI электроны в зоне проводимости имеют волновую функцию *s*-типа и взаимодействуют с ядрами гораздо сильнее, чем дырки в валентной зоне с волновой функцией *p*-типа. Обратная ситуация наблюдается в свинцово-галоидных перовскитах, где валентная зона формируется за счет *s*-орбиталей свинца, а зона проводимости формируется в основном *p*-орбиталями свинца. В результате взаимодействие дырок с ядрами в несколько раз сильнее взаимодействия электронов с ядрами [35].

Роль ядерных спиновых флюктуаций в спиновой дефазировке локализованных носителей заряда исследовалась в объёмных кристаллах свинцово-галоидных перовскитов с помощью эффектов Ханле и восстановления поляризации [36]. Была показана динамическая ядерная поляризация [35, 37, 38, 39]. На неё можно воздействовать внешним радиочастотным полем, наблюдая оптически детектируемый ядерный магнитный резонанс [35]. Флюктуаций ядерного спина могут оказаться подавленными из-за создания сжатого темного ядерного спинового состояния [38]. Формирование такого состояния оптическим возбуждением регулируется квантовыми корреляциями и запутанностью между ядерными спинами. Для НК $\text{CsPb}(\text{Cl},\text{Br})_3$ в стекле было показано, что эффект синхронизации спиновых мод для дырок стабилизируется эффектом подстройки ядерного поля, где частоты прецессии Лармора спинов дырок в каждом НК в ансамбле подстраивались под соответствующую ядерную поляризацию для достижения синхронизации с частотой лазера накачки [21].

В последнее время привлекает внимание возможность использования НК свинцово-галоидных перовскитов в квантовых источниках света [40, 41]. В этом отношении особый интерес представляет исследование тонкой структуры экситонных состояний и когерентная динамика экситонов. Тонкая структура экситонов в НК перовскитов активно изучалась в последние годы методом фотолюминесценции (ФЛ) одиночных НК [42, 43], однако этот метод неприменим для ансамблей. Недавно было показано, что методы когерентной спектроскопии могут быть полезными в этом направлении [44, 45], однако полностью разрешить

с их помощью структуру состояний светлого экситона пока не получалось.

Таким образом, спиновая физика свинцово-галоидных перовскитов является активно развивающимся разделом физики. Однако, приведённые выше факты говорят о том, что многие вопросы остаются нераскрытыми, что обосновывает **актуальность** выбранной темы.

Целью данной работы является экспериментальное исследование когерентной спиновой динамики носителей заряда и экситонов в нанокристаллах свинцово-галоидных перовскитов.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Измерение динамики фарадеевского вращения (эллиптичности) в нанокристаллах свинцово-галоидных перовскитов различного состава и размера.
2. Исследование зависимости g -факторов носителей заряда и экситонов от размера нанокристаллов и температуры.
3. Анализ влияния сверхтонкого взаимодействия с ядерной спиновой системой на спиновую динамику в свинцово-галоидных перовскитах.
4. Изучение тонкой структуры экситонных состояний в нанокристаллах свинцово-галоидных перовскитов.

Научная новизна:

1. Проведено детальное измерение когерентной спиновой динамики в нанокристаллах CsPbBr_3 и CsPbI_3 и измерены параметры характеризующие их спиновые свойства: g -факторы носителей заряда, времена спиновой дефазировки и релаксации, расщепления тонкой структуры светлого экситона.
2. Напрямую показано влияние ядерных спиновых флуктуаций на спиновую дефазировку в свинцово-галоидных перовскитах. Обнаружено взаимодействие как с ядрами свинца, так и ядрами йода.
3. Изучено влияние размерного квантования и температуры на электронные, дырочные и экситонные g -факторы в нанокристаллах CsPbBr_3 и CsPbI_3 .

Получены подробные зависимости данных параметров от эффективной ширины запрещенной зоны и температуры.

4. Показано, что спиновая динамика наблюдалась в коллоидных нанокристаллах свинцово-галоидных перовскитов идентична той, что наблюдается в нанокристаллах в стеклянной матрице. А именно, в этих системах имеют место одинаковые g -факторы и их температурная зависимость, близкие времена спиновой дефазировки.
5. Предложен способ идентификации носителей заряда по спектральной и температурной зависимостям g -факторов носителей заряда, а также по величине дисперсии энергии сверхтонкого взаимодействия с ядерной спиновой подсистемой.
6. Впервые для нанокристаллов свинцово-галоидных перовскитов наблюдалась квантовые биение между состояниями тонкой структуры светлого экситона на трёх частотах, соответствующих орторомбической фазе кристаллической решётки. Изучено влияние размера нанокристаллов и температуры на величины расщеплений тонкой структуры светлого экситона.

Теоретическая и практическая значимость данной работы заключается в получении новых знаний о спиновых и экситонных свойствах НК свинцово-галоидных перовскитов, что в свою очередь углубляет понимание физических свойств этих материалов. Это может помочь созданию устройств оптоэлектроники, фотовольтаики и спинtronики на основе свинцово-галоидных перовскитов.

Методология и методы исследования. Основным методом исследования в данной работе является метод накачка-зондирование с измерением фардеевского вращения или эллиптичности.

Положения, выносимые на защиту:

1. Отсутствие сильных механизмов спиновой релаксации, связанных со сложной структурой зон, и наличие центра инверсии позволяют наблюдать в

свинцово-галоидных перовскитах когерентную спиновую динамику носителей заряда в широком температурном диапазоне, от температуры жидкого гелия до комнатной температуры.

2. Электронный g -фактор в нанокристаллах CsPbI_3 существенно уменьшается при уменьшении размера нанокристаллов. Данное поведение объясняется смешением состояний из различных подзон в зоне проводимости. Дырочный g -фактор в нанокристаллах CsPbI_3 и CsPbBr_3 увеличивается с уменьшением их размера. При этом изменения электронного и дырочного g -факторов компенсируют друг друга, что приводит к слабой зависимости g -фактора светлого экситона от размера нанокристаллов.
3. Обнаружена спиновая прецессия и дефазировка электронов и дырок в сверхтонком поле ядерных спиновых флюктуаций в нанокристаллах CsPbI_3 и CsPbBr_3 . Характерная величина дисперсии энергии сверхтонкого взаимодействия составляет $3 - 5$ мкэВ для дырок и порядка 1 мкэВ для электронов.
4. Сверхтонкое взаимодействие в зоне проводимости нанокристаллов CsPbI_3 определяется взаимодействием с ядрами йода. Впервые оценена константа сверхтонкого взаимодействия электронов с ядрами йода в твёрдом теле, которая составляет 190 мкэВ.

Достоверность полученных результатов обеспечивается применением проверенных и отлаженных методик, использованием современного экспериментального оборудования, а также хорошим согласием полученных экспериментальных результатов с теоретическими моделями. Полученные результаты находятся в согласии с результатами для других полупроводниковых систем, что подтверждает адекватность и корректность выбранных методик и достоверность данных.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены на пяти ведущих российских и международных конференциях:

1. XXIV Всероссийская молодёжная конференция по физике полупроводников. 28 ноября — 2 декабря 2022, Санкт-Петербург. По итогам конференции автору была присуждена премия им. Е.Ф. Гросса за лучший доклад по оптике твёрдого тела.
2. 18th International Conference on Optics of Excitons in Confined Systems. 11 — 19 июня 2023, Лечче, Италия.
3. International conference "Spin Physics, Spin Chemistry and Spin Technology 2023". 25 — 30 сентября 2023, Казань.
4. 66-я Всероссийская научная конференция МФТИ. 1 — 6 апреля 2024, Москва.
5. XVI Российская конференция по физике полупроводников. 7 — 11 октября 2024, Санкт-Петербург.

За результаты, входящие в данную диссертацию, автору была присуждена премия им. Л.В. Келдыша в рамках Конкурса молодежных научных работ Физического Института им. П.Н. Лебедева РАН (ФИАН) 2024 года. Также представленные результаты докладывались на семинарах Отделения физики твердого тела ФИАН, Лаборатории оптики спина СПбГУ и отделения физики твердого тела Технического Университета Дортмунда, Германия.

Личный вклад. Все результаты, представленные в диссертации, получены автором лично или при его непосредственном участии. Автор принимал активное участие в постановке задач, проводил экспериментальные исследования и обработку данных, принимал непосредственное участие в обсуждении, интерпретации результатов и написании статей. В тексте диссертации в явном виде указан вклад технологов, теоретиков и других экспериментаторов.

Публикации. Основные результаты изложены в шести статьях, опубликованных в ведущих периодических научных журналах по физике конденсированного состояния, индексируемых Web of Science, Scopus и рекомендованных ВАК [A1, A2, A3, A4, A5, A6]. Все работы опубликованы в журналах, имеющих первый уровень в Белом списке.

Объём и структура работы. Данная работа состоит из введения и шести глав. Первая глава посвящена литературному обзору. В Главе 2 описываются использованные методы и образцы. Глава 3 посвящена когерентной спиновой динамике носителей заряда. В Главе 4 изучаются зависимости *g*-факторов от размера НК и температуры. В Главе 5 рассматривается влияние взаимодействия носителей заряда с флюктуациями ядерного спина. Глава 6 посвящена изучению тонкой структуры светлого экситона. Полный объём диссертации составляет 149 страниц, включая 43 рисунка и 1 таблицу. Список литературы содержит 129 наименований.

Глава 1. Литературный обзор

В данной диссертации рассматриваются полностью неорганические свинцово-галоидные перовскиты, чей состав описывается формулой $\text{CsPb}X_3$, где X — это галогены I, Br и Cl. Так же, как и оксидные перовскиты, свинцово-галоидные перовскиты в большинстве случаев имеют кубическую кристаллическую структуру [46]. Кристаллическая решетка (см. рисунок 1.1) состоит из октаэдров, в вершинах которых располагается галоген X , а в их центрах находится Pb. Пространство между октаэдрами занимает Cs. Для перовскитов характерны серии сложных фазовых структурных переходов [47]. В зависимости от температуры кристаллическая решётка может становиться также орторомбически и тетрагонально разупорядоченной. Наиболее симметричная кубическая фаза обычно наблюдается при высоких температурах.

1.1 Зонная структура свинцово-галоидных перовскитов и их наноструктур

В отличие от большинства перовскитов рассматриваемые в настоящей диссертации свинцово-галоидные перовскиты являются прямозонными полупроводниками. Их зонная структура сильно отличается от зонной структуры привычных полупроводников, таких как GaAs или CdSe, что значительно сказывается на оптических свойствах этих материалов.

Оптические свойства полупроводников в основном определяются двумя зонами: валентной зоной (последняя полностью заполненная зона) и зоной проводимости (первая пустая или частично заполненная зона). Дно зоны проводимости и потолок валентной зоны находятся в R точке. Вблизи экстремумов законы

дисперсии для электронов и дырок близки к параболическим и определяются их эффективными массами $m_{eff}^{e(h)}$. Валентная зона и зона проводимости отделены друг от друга запрещенной зоной с шириной E_g . В полупроводниках E_g может варьироваться от нуля до нескольких эВ. В качественном приближении величина запрещённой зоны в свинцово-галоидных перовскитах определяется разницей энергий между внешней p -орбиталью свинца и соответствующей p -орбитальной галогена (более точно это описано в работе [48]). Элементы I, Br и Cl имеют разное значение главного квантового числа n : $n = 3$ для Cl, $n = 4$ для Br и $n = 5$ для I. Таким образом, изменение галогена позволяет эффективно менять ширину запрещённой зоны E_g в свинцово-галоидных перовскитах от примерно 1.6 эВ в CsPbI_3 до 3 эВ в CsPbCl_3 . Возможно использование смешанных соединений вида $\text{CsPb}(X_{1-x}Y_x)$, где x — параметр, который варьируется от 0 до 1. Вариацией параметра x и галогенов X , Y можно непрерывно управлять шириной запрещённой зоны во всём видимом диапазоне.

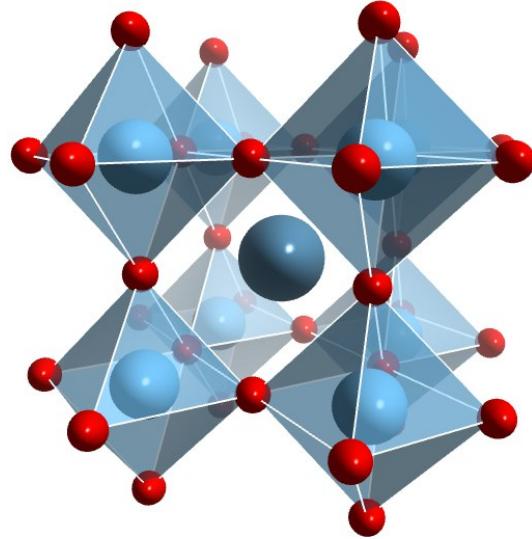


Рис. 1.1: Схематичное изображение кристаллической решётки CsPbX_3 , где X — это галоген. В вершинах октаэдров располагается галоген, в их центрах находится свинец, а Cs — в пространстве между октаэдрами.

Зонная структура определяет возможные состояния носителей заряда в полупроводнике, а также возможные оптические переходы между ними. Поэтому при изучении оптических свойств свинцово-галоидных перовскитов важ-

но обсудить структуры зоны проводимости и валентной зоны в центре зоны Бриллюэна. Отличие перовскитов от подробно изученных III-V и II-VI прямозонных полупроводников состоит в том, как формируются зоны: в III-V и II-VI полупроводниках спин-орбитальное взаимодействие формирует структуру валентной зоны и пренебрежимо мало для зоны проводимости, но в перовскитах спин-орбитальное взаимодействие оказывает большее влияние на зону проводимости.

Для зонной структуры III-V и II-VI полупроводников (например, ZnSe, GaAs, CdTe) спин-орбитальное взаимодействие приводит к тому, что зона проводимости формируется *s*-орбиталям с орбитальным моментом $L = 0$ и спином $S = 1/2$, а валентная зона — *p*-орбиталям с орбитальным моментом $L = 1$ и спином $S = 1/2$ (рисунок 1.2(а) показывает соответствующую зонную структуру).

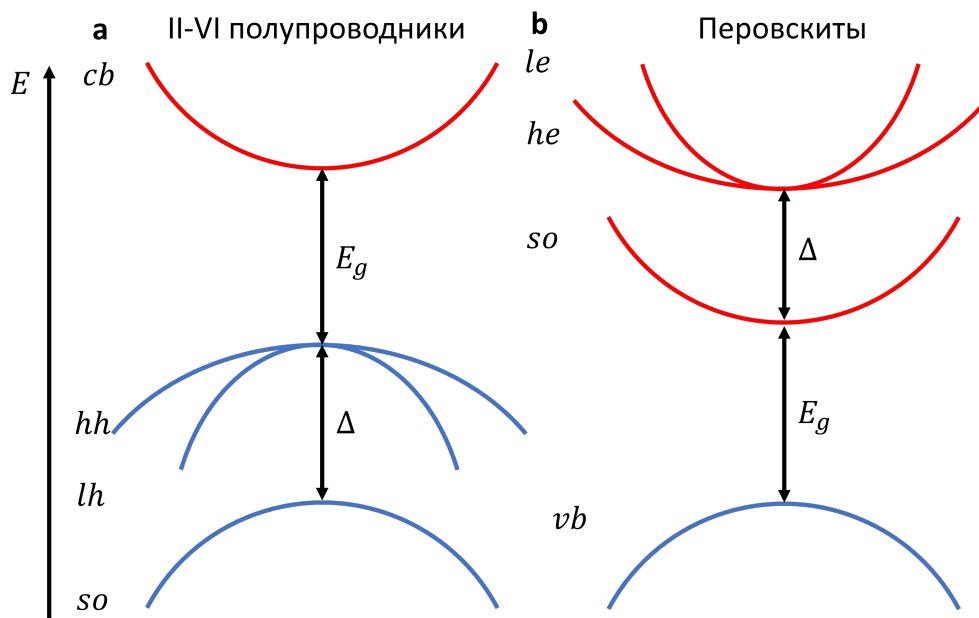


Рис. 1.2: Схематичное изображение зонной структуры прямозонных II-VI полупроводников (а) и свинцово-галоидных перовскитов (б). *cb* — зона проводимости, *hh* и *lh* — зоны тяжелых и лёгких дырок, *so* — спин-орбитально отщеплённая зона, *vb* — валентная зона, *he* и *le* — зоны тяжелых и лёгких электронов.

В перовскитах мы имеем обратную ситуацию. Зоне проводимости соответствует конфигурация *p*-орбиталей $|L = 1, S = 1/2\rangle$, в то время как валентной

зоне соответствуют s -орбитали $|L = 0, S = 1/2\rangle$. Тогда в случае валентной зоны полный угловой момент принимает единственное значение $J = 1/2$ с проекцией момента на ось квантования $m_j = \pm 1/2$. Это приводит к тому, что в центре зоны Бриллюэна валентной зоны (vb) находится лишь одно дважды вырожденное по знаку проекции полного момента состояние.

Ситуация становится сложнее в случае зоны проводимости, где состояния имеют вид p -орбиталей $|L = 1, S = 1/2\rangle$. По правилу сложения моментов полный орбитальный момент может принимать следующие значения: $J = 1/2$ ($m_j = \pm 1/2$) и $J = 3/2$ ($m_j = \pm 3/2, \pm 1/2$). Таким образом, зона проводимости в перовскитах является совокупностью трех подзон. Нижняя спин-орбитально отщеплённая зона (so) соответствует состояниям $|J = 1/2, m_j = \pm 1/2\rangle$. На расстоянии Δ выше по энергии располагаются зоны тяжелых (he, $|J = 3/2, m_j = \pm 3/2\rangle$) и легких (le, $|J = 3/2, m_j = \pm 1/2\rangle$) электронов. В центре зоны Бриллюэна энергии тяжелых и легких электронов совпадают, однако, при $k \neq 0$ это вырождение снимается за счёт разных эффективных масс. Схематичное изображение описанной выше зонной структуры приведено на рисунке 1.2(b). Характерная величина Δ составляет порядка 1.5 эВ.

Для более точного анализа зонной структуры требуется численный расчёт, основанный на теореме Блоха [49, 50]: волновая функция носителя заряда в периодическом потенциале $U(\mathbf{r}) = U(\mathbf{r} + \mathbf{R})$ представляет собой произведение плоской волны на периодическую функцию с периодом \mathbf{R} . В литературе приводятся расчёты, выполненные как с помощью теории функционала плотности (DFT), так и в приближении сильной связи, но оба подхода дают близкие результаты [47, 51] и позволяют с хорошей точностью описать оптические свойства свинцово-галоидных перовскитов.

Как было сказано выше, оптические свойства перовскитов могут эффективно контролироваться варьированием их состава. Однако, создание различных наноструктур также может быть использовано для управления оптическими свойствами, также, как и в случае привычных полупроводниковых систем,

таких как, например, CdS или CdSe [52, 53]. Выбор условий синтеза задаёт размерность получаемых наноструктуры от 0D до 2D. Наноструктуры, полученные коллоидным синтезом, подвержены деградации. Эту проблему решает синтез НК в стеклянной матрице [14]. В настоящей работе изучаются НК на основе свинцово-галоидных перовскитов, полученные как с помощью коллоидного синтеза, так синтезированные в стекле.

При уменьшении размера НК для расчёта ширины запрещенной зоны становится необходимым учёт конечного размера НК. Это можно описать с помощью модели квантовой потенциальной ямы: если частицу массы m поместить в потенциальную яму с бесконечно высокими стенками и шириной d , то её минимально возможная энергия будет равняться $E_c = \frac{\hbar^2\pi^2}{2md^2}$, где \hbar — постоянная Планка. В НК следует учитывать эту энергию как для электронов в зоне проводимости, так и для дырок в валентной зоне. Вместо обычной массы нужно использовать эффективную массу, которая задаёт закон дисперсии. Приближённо эффективная ширина запрещенной зоны E_g^{NC} в НК определяется следующим выражением:

$$E_g^{NC} = E_g^{bulk} + E_c^e + E_c^h, \text{ где } E_c^{e,h} = \frac{\hbar^2\pi^2}{2m_{eff}^{e,h}d^2}. \quad (1.1)$$

Здесь E_g^{bulk} — ширина запрещенной зоны в объёмном материале, $E_c^{e,h}$ — минимальные энергии электрона и дырки в потенциальной яме, $m_{eff}^{e,h}$ — эффективные массы электрона и дырки, d здесь обозначает размер НК. Таким образом, с уменьшением размера НК эффективная ширина запрещенной зоны должна возрастать пропорционально члену $1/d^2$. Данная зависимость подтверждается экспериментально в работах [54, 55, 56]. На рисунке 1.3 представлены результаты численного расчёта ширины запрещённой зоны в нанокристаллах CsPbX_3 ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$), который был выполнен в работе [28]. Можно заметить, что уменьшение размера начинает оказывать сильное влияние при размерах НК меньше 10 нм. При увеличении размера ширина запрещённой зоны стре-

мится к значению для объёмного материала. Из уравнения (1.1) следует снятие вырождения между состояниями легких и тяжелых электронов в НК в центре зоны Бриллюэна.

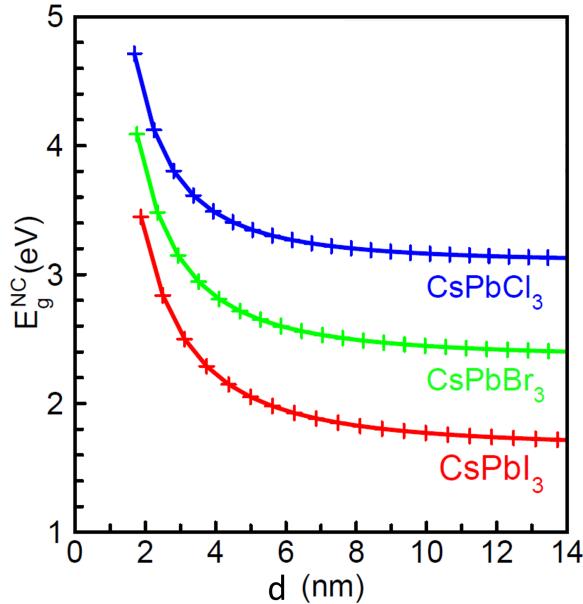


Рис. 1.3: Зависимость эффективной ширины запрещенной зоны в нанокристаллах $CsPbX_3$ ($X = I, Br, Cl$) от их размера [28].

1.2 Экситонные состояния

Кулоновское взаимодействие между электроном и дыркой приводит к образованию атомоподобной структуры — экситона. Экситонные свойства во многом определяют оптические и люминесцентные свойства полупроводников и свинцово-галоидных перовскитов, в частности. Энергия связи экситона в перовскитах составляет несколько десятков мэВ [46], что делает экситон устойчивым даже при комнатной температуре.

Правило сложение моментов и обменное взаимодействие между электроном и дыркой приводит к образованию тонкой структуры экситонных уровней [57, 58]. Тонкая структура экситона в перовскитах активно изучалась в

последнее время [59, 43, 42, 60, 61, 62, 63]. Правило сложения моментов даёт четыре возможных экситонных состояния с различными значениями квантовых чисел полного момента и проекции момента на ось квантования. Обменное взаимодействие между электроном и дыркой разбивает четырёхкратно вырожденное экситонное состояние на оптически запрещенный тёмный синглет $J = 0$ и оптически разрешённый яркий триплет $J = 1$. Тёмный синглет является основным состоянием и находится на несколько мэВ ниже светлого триплета.

Анизотропия обменного взаимодействия снимает вырождение светлого триплета в случае понижения симметрии кристалла или в случае анизотропии формы НК. В орторомбической фазе кристаллической решётки светлый триплет полностью расщепляется по направлениям дипольного момента, соответствующим осям кристаллической решётки. В объёмных перовскитах с формулой $\text{CsPb}X_3$ данные по тонкой структуре светлого экситона сильно ограничены. В частично органическом свинцово-галоидном перовските MAPbBr_3 , оптические свойства которого близки к CsPbBr_3 , характерная величина расщепления уровней светлого экситона в нулевом магнитном поле составляет примерно 200 мкэВ [64].

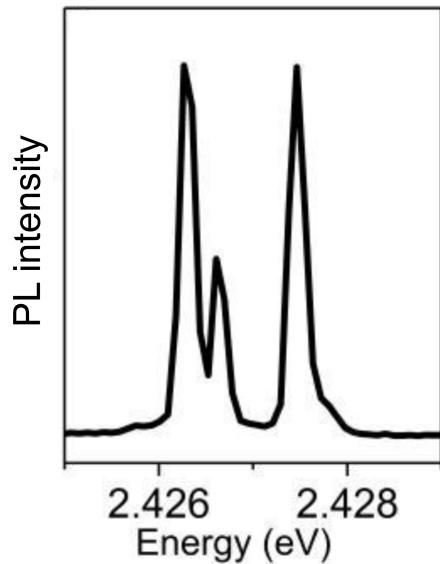


Рис. 1.4: Спектр ФЛ от одиночного НК CsPbBr_3 , измеренный при температуре 3.5 К. Данные взяты из работы [43].

Измерения оптических свойств НК сильно усложняется неоднородным

уширением, которое появляется при изучении ансамбля НК. Однако, сильным преимуществом перовскитных НК является быстрое время экситонной рекомбинации (меньше нс), что делает возможным изучение ФЛ от одиночных НК. Этот метод в последнее время являлся основным для изучения энергетической структуры экситонных уровней в НК свинцово-галоидных перовскитов. Обычно спектр в нулевом магнитном поле в НК $\text{CsPb}X_3$ состоит из трех линий, соответствующих уровням светлого триплета (см. рисунок 1.4). Расстояние между линиями составляет порядка мэВ. Данное расщепление может быть также обнаружено методами когерентной спектроскопии с временным разрешением. Однако в таких измерениях обычно наблюдается только одна частота, соответствующая расстоянию между крайними уровнями [44]. В сильных магнитных полях (порядка 7 Тл) темный синглет становится оптически разрешённым, и в спектре ФЛ одиночного НК появляется соответствующая линия, находящаяся на несколько мэВ ниже светлого триплета.

1.3 Оптическое создание спиновой поляризации и её детектирование

В прямозонных полупроводниковых системах существует возможность оптически создавать ансамбли ориентированных по спину электронов и дырок. Право- (σ_+) и лево-поляризованные (σ_-) фотоны имеют проекцию углового момента на направление движения, равную +1 или -1, соответственно. При поглощении фотона с круговой поляризацией этот угловой момент распределяется между фотовозбуждёнными электроном и дыркой согласно правилам отбора, определяемым зонной структурой полупроводника. Данный процесс эквивалентен ситуации с оптическими переходами между состояниями $|1/2, \pm 1/2\rangle$ (соответствует валентной зоне) и $|1/2, \mp 1/2\rangle, |3/2, \pm 3/2\rangle, |3/2, \pm 1/2\rangle$ (соответствуют зоне проводимости). Здесь первый индекс в обозначении состояния равен пол-

ному моменту J , а второй — проекция полного момента на ось квантования m_j . Согласно правилам отбора следующие оптические переходы являются разрешёнными: $\Delta J = 0, \pm 1$, $\Delta m_j = 0, \pm 1$, но переход с $\Delta J = 0$ запрещён при $\Delta m_j = 0$. Большинство оптических свойств перовскитов определяются спин-орбитально отщеплённой подзоной $|1/2, \pm 1/2\rangle$.

Согласно описанным выше правилам отбора, в результате поглощения σ_+ фотона с энергией, соответствующей переходу между валентной зоной $v\bar{b}$ и подзоной so зоны проводимости (рисунок 1.2), в зоне проводимости появится электрон с проекцией момента $+1/2$, а в валентной зоне появится дырка с проекцией момента $+1/2$. Таким образом, с помощью циркулярно поляризованного лазерного излучения мы можем создавать поляризованные по спину ансамбли электронов и дырок. Впервые данный эффект для полупроводников был показан в работе Лампеля в 1968 [65] в кремнии и был назван оптической ориентацией. В случае положительно или отрицательно заряженных квантовых точек (или нанокристаллов) можно создавать спиновую поляризацию в ансамбле через трионный механизм [66]. В данном механизме образовавшаяся электрон-дырочная пара образует трион с резидентным электроном (или дыркой) в заряженном НК, который имеет спиновую ориентацию противоположную фотону. Таким образом, в ансамбле резидентных электронов появляется неравновесная спиновая ориентация.

Теперь обсудим то, как созданная спиновая поляризация изменяет оптические свойства изучаемой системы. Например, пусть образец был возбужден σ_+ фотоном с энергией, соответствующей межзонному переходу. Тогда при отсутствии процессов спиновой релаксации в результате рекомбинации электрона и дырки излучится фотон с такой же поляризацией. Также возбуждение σ_+ поляризованным фотоном уменьшит вероятность поглощения идущего с некоторой малой временной задержкой, σ_+ поляризованного фотона (фотон зондирования), так как количество разрешенных состояний для перехода сократится из-за запрета Паули. Со временем из-за потери электронами и дырками началь-

ной ориентации спина, а также из-за процессов рекомбинации эта вероятность будет расти до исходного значения.

Для зондирования спиновой поляризации можно использовать и линейно поляризованный луч. Он является суперпозицией двух противоположных циркулярных поляризаций. После накачки образца вероятность поглощения одной из этих компонент уменьшится. Таким образом, амплитуды σ_+ и σ_- компонент станут разными, и после прохождения образца луч зондирования будет иметь эллиптическую поляризацию. Такая эллиптичность называется фарадеевской и прямо пропорциональна проекции спиновой поляризации S_z на оптическую ось. Также помимо дисбаланса в поглощении σ_+ и σ_- компонент, это приведет к различным показателям преломления для σ_+ и σ_- волн. Следовательно, плоскость поляризации прошедшего света повернется на некоторый угол θ . Данный эффект связан с эффектом Фарадея (вращение плоскости поляризации в среде в магнитном поле). В нашем случае угол фарадеевского вращения плоскости поляризации θ , также как и фарадеевская эллиптичность, линейно связан с S_z . Данную линейную связь можно использовать для детектирования изменения спиновой поляризации в исследуемом образце. Экспериментальное применение этого эффекта будет подробно обсуждаться в следующих главах.

1.4 Эффект Зеемана и g -фактор Ланде в полупроводниковых структурах

Эффект Зеемана заключается в расщеплении спектральных линий во внешнем магнитном поле. Он был впервые обнаружен П. Зееманом для узкой зелёно-голубой линии кадмия в магнитных полях напряжённостью примерно 1 Тл и заключался в расщеплении спектральной линии на триплет. Этот эффект был теоретически описан Х. Лоренцем в рамках классической электронной теории, что позже было названо простым эффектом Зеемана. Вскоре оказалось, что

спектральные линии большинства других веществ расщепляются в магнитном поле более сложным образом. Объяснить этот эффект удалось только в рамках квантовой физики с развитием представлений о спине (сложный эффект Зеемана). В сложном эффекте Зеемана расщепление спектральных линий в магнитном поле определяется g -фактором Ланде.

В случае полупроводниковых структур расщепление энергетических уровней носителей заряда в магнитном поле также описывается с помощью g -фактора. Взаимодействие спина с магнитным полем \mathbf{B} задаётся следующим гамильтонианом:

$$\mathcal{H}_B = \frac{1}{2} \mu_B \sum_{\alpha, \beta} \sigma_\alpha g_{\alpha\beta} B_\beta, \quad (1.2)$$

где μ_B — магнетрон Бора, σ_α — матрицы Паули, $g_{\alpha\beta}$ — g -тензор электрона.

В случае изотропных систем (g -тензор не зависит от направления магнитного поля) g -тензор можно записать в следующем виде:

$$g_{\alpha\beta} = g \delta_{\alpha\beta}, \quad (1.3)$$

где g — g -фактор носителя заряда. Для свободного электрона в вакууме $g = 2.003$. Однако, за счёт сильного спин-орбитального взаимодействия в полупроводниках величины электронного (g_e) и дырочного (g_h) g -факторов могут значительно отличаться от двух и даже быть отрицательным. Например, в GaAs электронный g -фактор принимает значение $g_e = -0.44$ [67].

Значение g -фактора тесно связано с параметрами зонной структуры. Впервые зависимость g -фактора от величин зонных изучалась в теоретической работе Рот, Лакса и Цвердлинга в 1959 году. Согласно их теории в привычных полупроводниках g_e возрастает и стремится к двойке с увеличением ширины запрещенной зоны, а g_h , наоборот, уменьшается с E_g [68]. Было также показано, что выражения описывающие g -фактора близки к тем, что описывают эффективную массу носителей заряда. В перовскитах мы имеем «перевернутую»

тую» зонную структуру, и дырка меняется местами с электроном. Выражения для зависимости дырочного и электронного g -фактора от параметров зонной структуры в свинцово-галоидных перовскитах принимает следующий вид [26]:

$$g_h = 2 - \frac{4p^2}{3m_0} \left(\frac{1}{E_g} - \frac{1}{E_g + \Delta_{so}} \right), \quad (1.4)$$

$$g_e = 2 - \frac{4p^2}{3m_0} \cdot \frac{1}{E_g} + \Delta_g. \quad (1.5)$$

Здесь p — матричный элемент оператора импульса между валентной зоной и зоной проводимости, Δ_{so} — величина спин-орбитального расщепления зон проводимости, m_0 — масса свободного электрона в вакууме, Δ_g — член, описывающий влияние дальних зон.

В случае, если в системе есть анизотропия, необходимо использовать g -тензор. Для него существует такая система координат, в которой он представляется в виде диагональной матрицы вида $g_{\alpha\beta} = \text{diag}(g_{xx}, g_{yy}, g_{zz})$.

Долгое время измерение g -фактора в полупроводниках было затруднено из-за того, что обычно в этих системах неоднородное уширение спектральных линий сильно больше характерной величины Зеемановского расщепления. Таким образом, измерения требовали приложения крайне высоких магнитных полей. Существенно продвинуться в этом направлении удалось после освоения методов когерентной спектроскопии.

1.5 Спиновая прецессия

Рассмотрим задачу, поставленную гамильтонианом (1.2). Оператор спина вводится следующим образом:

$$\mathbf{s} = \frac{1}{2}\boldsymbol{\sigma}.$$

Перейдём к представлению Гейзенберга. Тогда эволюция спина описывает-

ся следующим выражением:

$$\frac{d\mathbf{s}}{dt} = \frac{i}{\hbar} [H, \mathbf{s}] = -\frac{i}{4} [(\sigma \cdot \omega_{\mathbf{L}}), \sigma] = \omega_{\mathbf{L}} \times \mathbf{s}, \quad (1.6)$$

где $\omega_{\mathbf{L}} = \frac{\mu_B}{\hbar} g \mathbf{B}$ — частота Лармора. Данное уравнение линейно по \mathbf{s} , поэтому вместо \mathbf{s} можно использовать среднее значение оператора, определённое следующим образом:

$$\mathbf{S} = \langle \mathbf{s} \rangle = \text{tr}(\hat{\rho}\mathbf{s}), \quad (1.7)$$

где $\hat{\rho}$ — матрица плотности, которая в представлении Гейзенберга остаётся постоянной. В итоге получается уравнение прецессии:

$$\frac{d\mathbf{S}}{dt} = \omega_{\mathbf{L}} \times \mathbf{S}. \quad (1.8)$$

Таким образом, спин, помещенный в магнитное поле, будет совершать прецессию с лармировской частотой, направление и величина которой определяются магнитным полем и g -фактором (g -тензором).

Существует несколько методов для экспериментального изучения спиновой динамики носителей заряда и экситонов в полупроводниковых системах. Среди них, методы накачка-зондирование с детектированием фарадеевского вращения или эллиптичности, измерение ФЛ с поляризационным и временным разрешениями, комбинационное рассеяние с переворотом спина, дифференциальное поглощение с временным и поляризационным разрешениями. В данной главе мы ограничимся результатами, полученными с помощью наиболее распространенного и информативного метода - фарадеевское (керовское) вращение или эллиптичность с временным разрешением. Данный метод позволяет напрямую наблюдать спиновую прецессию резидентных носителей заряда. В последние десятилетия он активно применялся для изучения спиновой динамики в различных полупроводниковых системах (объёмные полупроводники, квантовые ямы, квантовые точки).

Впервые спиновая когерентность в свинцово-галоидных перовскитах была измерена в поликристаллических пленках $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_x\text{I}_{1-x}$ в работе [69], а затем в объёмном кристалле CsPbBr_3 в работе [39]. На рисунке 1.5(а) приведены измеренные в кристалле CsPbBr_3 динамики керровской эллиптичности в магнитных полях различной величины (в геометрии Фойгта). Наблюдаются электронные и дырочные спиновые биения. Характерные времена спиновой когерентности составляют порядка нескольких наносекунд. Наблюдаемая в эксперименте частота осцилляций ω_L соответствует модулю частоты Ларморовской прецессии ω_L и следующим образом зависит от величины магнитного поля:

$$\omega_L = \frac{|g|\mu_B B}{\hbar}. \quad (1.9)$$

На рисунке 1.5(б) приведены зависимости электронной и дырочной частот прецессии Лармора от величины магнитного поля. Согласно уравнению (1.9), наклон этих зависимостей соответствует модулю g -фактора. Таким образом, для объёмного кристалла CsPbBr_3 $g_e = 1.96$, а $g_h = 0.75$, которые являются положительными [26].

1.6 Универсальная зависимость g -фактора в свинцово-галоидных перовскитах от ширины запрещенной зоны

Важным достижением спиновой физики в свинцово-галоидных перовскитах является обнаружение универсальной зависимости g -фактора от ширины запрещенной зоны [26]. В работах [26, 39, 70] были измерены электронные и дырочные g -факторы в различных кристаллах свинцово-галоидных перовскитов (как полностью неорганических, так и с добавлением формамидиния или метиламмония) с шириной запрещённой зоны от 1.5 эВ до 2.6 эВ. Экспериментальные данные показаны символами на рисунке 1.6. Анизотропия g -фактора

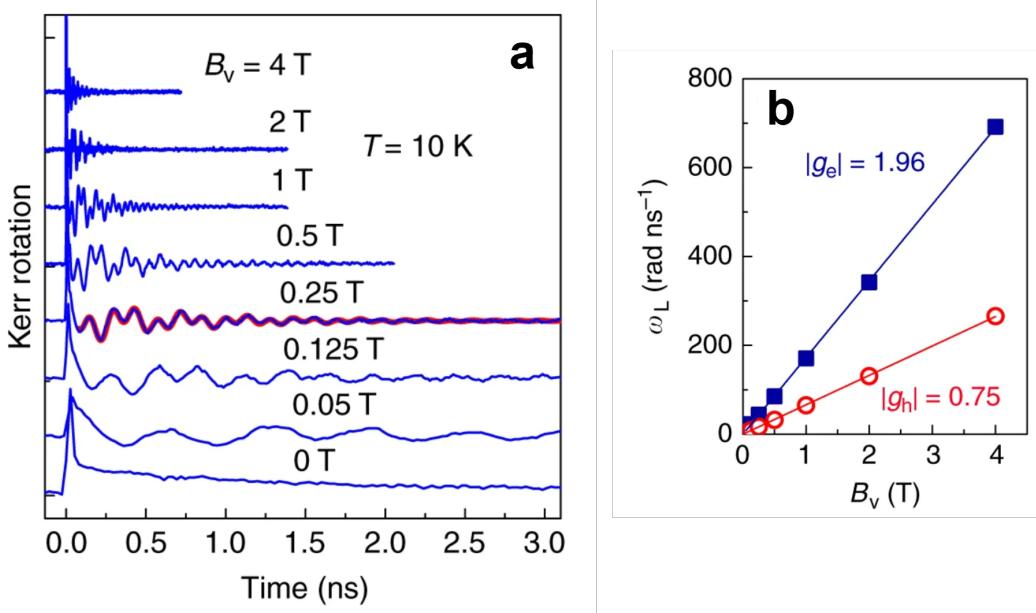


Рис. 1.5: (а) Динамики керровского вращения в объёмном кристалле CsPbBr_3 в различных магнитных полях. (б) Зависимости электронной и дырочной частот лармировской прецессии от магнитного поля в геометрии Фойгта. Данные взяты из работы [39].

была обнаружена в кристаллах CsPbBr_3 и MAPbI_3 . Это связано с тем, что кристаллы на основе цезия и метиламина при низких температурах имеют орторомбическую кристаллическую решетку в отличие от кубической у остальных.

Как можно видеть на рисунке 1.6, электронный g -фактор убывает с ростом величины запрещенной зоны от 3.5 при 1.5 эВ до 1.5 при 2.6 эВ. Дырочный g -фактор, наоборот, монотонно возрастает во всём изученном диапазоне от -1.2 при 1.5 эВ до 1.33 при 3.2 эВ. В разделе 1.4 мы обсуждали зависимость электронных и дырочных g -факторов от параметров зонной структуры: было показано, что они описываются уравнениями (1.4) и (1.5). В работе [26] было установлено, что уравнения (1.4) и (1.5) описывают имеющиеся экспериментальные данные при следующих значениях параметров: $\Delta_{so} = 1.5 \text{ eV}$, $\frac{\hbar p}{m_0} = 6.8 \text{ eV}\cdot\text{\AA}$, $\Delta_g = -1$ (модельные зависимости с этими параметрами показаны на рисунке 1.6). Последнее согласуется с расчётами, которые показывают, что электронный g -фактор должен стремиться к $-5/3$ при $E_g \rightarrow \infty$.

В работе [27] изучалась зависимость g -фактора светлого экситона от ширины запрещённой зоны в свинцово-галоидных перовскитах. Было показано,

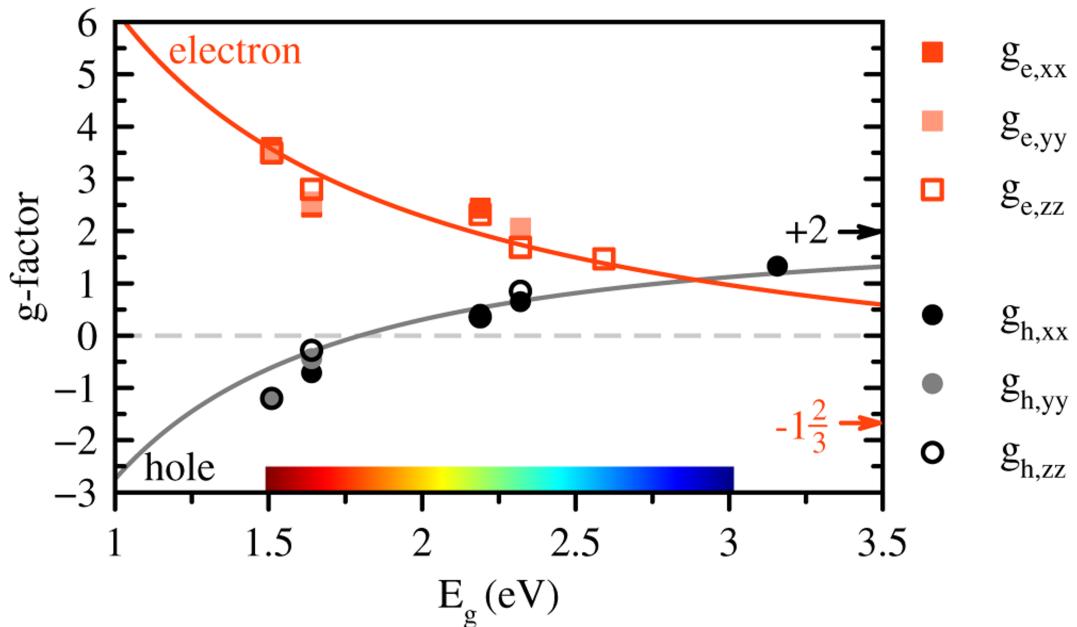


Рис. 1.6: Универсальная зависимость g -фактора в свинцово-галоидных перовскитах от ширины запрещённой зоны. Данные взяты из работы [26].

что он слабо меняется с изменением ширины запрещенного зоны и примерно равен 2.5. Полученные значения хорошо описываются суммой универсальных зависимостей электронного и дырочного g -факторов, как и ожидается для светлого экситона.

1.7 g -фактор в нанокристаллах

В случае наноструктур необходимо учитывать влияние конечности их размеров на g -фактор носителей заряда и экситонов. Впервые теория для расчёта величины g -факторов в наноструктурах была представлена в работе Киселёва, Ивченко и Росслера в 1998 году [71]. Предложенная теория через несколько лет была экспериментально подтверждена на квантовых ямах GaAs/Al_xGa_{1-x}As [72]. Однако данные по экспериментальному изучению влияния размерного квантования на g -фактор в НК (или квантовых точках) сильно ограничены.

Как обсуждалось в предыдущем разделе, для спиновой физики в объёмных

свинцово-галоидных перовскитах был получен важный результат: изменение состава соединения оказывает влияние на g -фактор только через изменение ширины запрещённой зоны и анизотропию кристаллической решетки. Далее хотелось бы перенести этот результат на НК, что было начато в работе [28].

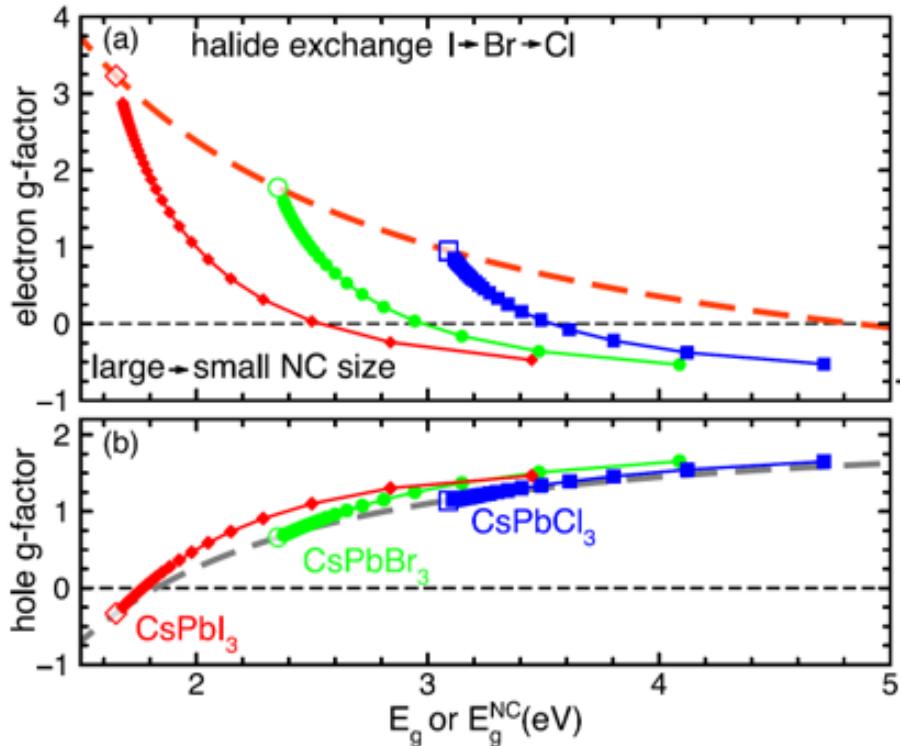


Рис. 1.7: Результаты вычисления электронного (а) и дырочного g -факторов в НК $\text{CsPb}X_3$ ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) в приближении сильной связи. Открытые символы соответствуют объемным кристаллам, закрытые — НК разных размеров. Пунктирными линиями показаны универсальные зависимости от ширины запрещённой зоны для объёмных перовскитов, которые обсуждались в разделе 1.6. Даные взяты из работы [28].

Результаты расчёта g -факторов электронов и дырок в НК $\text{CsPb}X_3$ в приближении сильной связи представлены на рисунке 1.7. Было теоретически показано, что при увеличении энергии размерного квантования в НК электронный g -фактор должен быстро уменьшаться. Это объясняется тем, что при уменьшении размера НК происходит более активное смешивание электронных состояний со дном зоны проводимости с состояниями из зон тяжелых и лёгких электронов. В то же время g_h возрастает с уменьшением размера, но при этом значения дырочного g -фактора остаются близки к значениям, которые даёт универсальная

зависимость при соответствующей ширине запрещённой зоны. Причина такого поведения — более простое устройство валентной зоны в свинцово-галоидных перовскитах. Однако экспериментально данные результаты были проверены только для относительно больших НК с размерами более 10 нм.

1.8 Спиновая релаксация и дефазировка

Как видно из рисунка 1.5(а), в сигнале керровского вращения с временным разрешением наблюдается не только осцилляции сигнала на частоте ларморовской прецессии, но и затухание этих осцилляций. Поэтому в данном разделе мы переходим к обсуждению следующего важного вопроса спиновой физики — спиновой релаксации, декогеренции и дефазировки. Любые флуктуации и неоднородности спиновых взаимодействий могут привести к диссипативным эффектам. В этом разделе мы введем понятия спиновой релаксации, декогеренции и дефазировки, а также обсудим возможные их механизмы.

Если мы рассматриваем одиночный спин носителя заряда, то для него существуют два диссипативных процесса: спиновая релаксация и спиновая декогеренция. Спиновая релаксация связана с процессами перехода между различными спиновыми состояниями, которые описываются временем τ_s . Теперь рассмотрим случай, когда спин совершает прецессию вокруг магнитного поля. Тогда потеря начальной фазы прецессии называется спиновой декогеренцией. Поведение продольной относительно магнитного поля компоненты спиновой поляризации определяется в основном процессами энергетической релаксации и характеризуется временем продольной спиновой релаксации T_1 . Для описания затухания спиновой прецессии (поперечной относительно магнитного поля компоненты спиновой поляризации) используют время спиновой когерентности T_2 . Значения времен T_1 и T_2 могут определяться множеством факторов. Например, процессы рассеяния на примесях или фонарах, зависящие от квази-

момпульса \mathbf{k} спин-орбитальное взаимодействие [73] или зависящие от энергии g -фактор [74, 75]. Также временные и/или пространственные вариации ядерного сверхтонкого поля также приводят к релаксации и декогеренции.

Часто нужно рассматривать не отдельные электронные спины, а их ансамбли. В этом случае поляризация может затухать без какого-либо взаимодействия со средой: частоты прецессии разных спинов могут отличаться (появляется неоднородное уширение спектра частот прецессии), что приводит к расплыванию фазы прецессии различных спинов. Этот процесс называется спиновой дефазировкой и характеризуется временем T_2^* (время спиновой дефазировки), которое короче времени спиновой когерентности для отдельного носителя заряда. При этом продольная релаксация как одиночного спина, так и ансамбля, характеризуется одним и тем же временем T_1 . Неоднородное уширение спектра частот прецессии может быть вызвано множеством факторов, например, вариацией размера и геометрии квантовых точек в ансамбле квантовых точек [23] или флуктуациями ядерного сверхтонкого поля [33].

Характерные значение времени T_1 в свинцово-галлоидных перовскитах обычно составляют десятки или сотни наносекунд. Эти времена сильно длиннее максимальных задержек используемых в эксперименте накачка-зондирование. Поэтому для их измерения обычно используются методы спиновой инерции [76] и резонансной спиновой инерции [77]. С помощью метода резонансной спиновой инерции в НК $\text{CsPb}(\text{Br},\text{Cl})_3$ в стеклянной матрице были обнаружены времена продольной спиновой релаксации, имеющие величину порядка 1 мс [25]. Отдельным сложным вопросом является экспериментальное определение времени спиновой когерентности T_2 . Несколько лет назад это удалось сделать для дырок в НК $\text{CsPb}(\text{Br},\text{Cl})_3$ с помощью эффекта спиновой синхронизации мод [21]: было получено время $T_2 \approx 25$ нс. При этом характерные значения времени T_2^* могут составлять от единиц пикосекунд до десятков наносекунд.

В работе [39] исследуется зависимость времени T_2^* от величины магнитного поля в объёмном кристалле CsPbBr_3 (рисунок 1.8). Время спиновой де-

фазировки сокращается с увеличением магнитного поля, что характерно для неоднородной дефазировки, которая вызвана разбросом g -факторов носителей заряда и определяется следующим выражением:

$$\frac{1}{T_{2,e,h}^*(B)} = \frac{1}{T_{2,e,h}^*(0)} + \frac{\Delta g_{e,h} \mu_B B}{\hbar}. \quad (1.10)$$

Здесь $T_{2,e,h}^*(0)$ — время дефазировки спинового ансамбля в нулевом магнитном поле, а $\Delta g_{e,h}$ — ширина разброса электронных или дырочных g -факторов. Апроксимация уравнением (1.10) позволяет определить величины $\Delta g_e = 0.04$ и $\Delta g_h = 0.05$. Для НК CsPbBr_3 измеренные величины разброса составляют порядка 0.1 [19, 18].

1.9 Механизмы спиновой релаксации

При работе с ансамблем НК наблюдаемое затухание осцилляций сигнала можно разбить на две составляющие: спиновая релаксация и потеря спиновой когерентности внутри одного НК и потеря фазы прецессии между спинами в разных НК. В этом разделе мы обсудим механизмы, определяющие время спиновой релаксации и когерентности внутри одного НК. Вообще говоря, любая флюктуация или неоднородность спинового взаимодействия может вызвать спиновую релаксацию и дефазировку. Однако обычно для полупроводниковых систем выделяют несколько наиболее эффективных механизмов, таких как механизм Эллиотта-Яфета [78, 79], механизм Дьяконова-Переля [80, 81] и механизм Бира-Аронова-Пикуса [82, 83].

Механизм Эллиотта-Яфета

Механизм Эллиотта-Яфета был впервые представлен Эллиоттом [78] и Яфетом [79] и учитывает процессы рассеяния с переворотом спина. Колебания решетки и поле заряженных примесей создают эффективное магнитное поле,

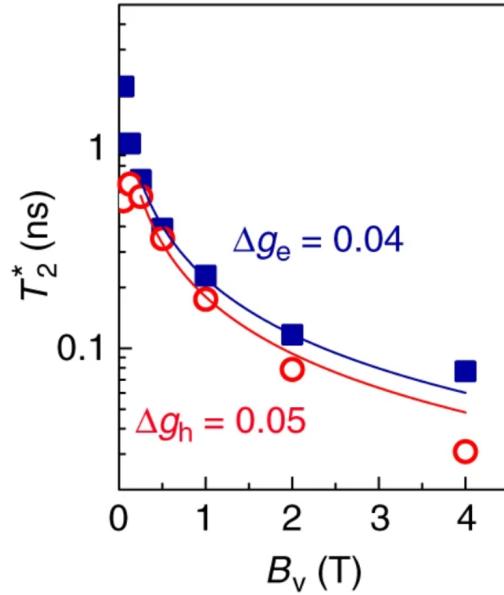


Рис. 1.8: Зависимость электронного и дырочного времени спиновой дефазировки от магнитного поля, сплошные линии показывают аппроксимацию экспериментальных данных уравнением 1.10. Данные взяты из работы [39].

поэтому процесс рассеяния должен сопровождаться спиновой релаксацией. Рассеяние на фонах вносит малый вклад, особенно при низких температурах.

При рассеянии на примесях при каждом столкновении спин электрона вращается на случайный небольшой угол φ . Таким образом, получаются случайные блуждания. Через время t среднеквадратичный угол отклонения спина будет составлять $\langle \varphi^2 \rangle (t/\tau_p)$, где τ_p — время между столкновениями. Приравнивая этот угол к 1, можно получить время спиновой релаксации $\tau_s \sim \tau_p / \langle \varphi^2 \rangle$. Механизм Эллиотта-Яфета наблюдается в объёмном InSb [84], также он был систематически изучен в кремнии [85].

Механизм Дьяконова-Переля

В полупроводниках без центра инверсии, таких как GaAs, CdSe, существует спин-орбитальное взаимодействие, и движущийся электрон испытывает эффективное поле Дрессельхауз, которое зависит от его волнового вектора \mathbf{k} . Соответственно спин вращается вокруг этого поля с угловой скоростью $\boldsymbol{\Omega}$. При столкновениях \mathbf{k} случайно меняется, поэтому и $\boldsymbol{\Omega}$ тоже испытывает флуктуации. Тогда, если $\boldsymbol{\Omega}$ — характерная частота прецессии спина, то угол его поворота

между двумя последующими столкновениями $d\varphi = \Omega\tau_p$.

Рассмотрим режим частых столкновений, когда $d\varphi \ll 1$. Мы опять получаем случайные блуждания, но теперь угол зависит от времени между столкновениями. В результате получаем, что $1/\tau_s \sim \Omega^2\tau_p$. Данный результат был получен Дьяконовым и Перелем [80, 81]. В отличие от механизма Эллиотта-Яфета тут спин вращается не во время столкновений, а между ними. Данный механизм наблюдается как в объёмных полупроводниках, так и в двумерныхnanoструктурах [80, 86]. Однако, в свинцово-галоидных перовскитах из-за наличия центра инверсии данный механизм отсутствует, что даёт надежду на длинные времена спиновой релаксации и когерентности в этих материалах.

Механизм Бира-Аронова-Пикуса

Бир, Аронов и Пикус предположили, что электронно-дырочное обменное взаимодействие может приводить к эффективной релаксации электронного спина в полупроводниках *p*-типа [82, 83]. Скорость такой спиновой релаксации пропорциональна числу дырок и может стать доминирующей в сильно *p*-легированных полупроводниках.

При расчёте механизма Бира-Аронова-Пикуса обычно рассматривается упругое рассеяние электронов на дырках. В таком случае скорость релаксации определяется Золотым правилом Ферми. Однако недавно этот механизм был заново получен без приближения упругих столкновений [87]. Было установлено, что при низких температурах релаксация Бира-Аронова-Пикуса подавлена из-за запрета Паули.

1.10 Взаимодействие спинов носителей заряда с ядерной спиновой системой в свинцово-галоидных перовскитах

В свинцово-галоидных перовскитах ярко проявляется взаимодействие спинов носителей заряда с ядерной спиновой подсистемой, что обогащает спиновую

физику в данном материале. Одно из проявлений взаимодействия с ядрами — это ускорение спиновой дефазировки для локализованных электронов и дырок в флюктуирующем сверхтонком поле ядер. Впервые данный механизм спиновой дефазировки был подробно рассмотрен в работе Меркулова, Эфроса и Розена [33]. Для каждого отдельного носителя заряда возникает эффективное сверхтонкое поле. Однако, направления и амплитуды этого поля отличаются для разных электронов и дырок и распределены согласно Гауссовой функции. В перовскитах такая спиновая дефазировка была исследована с помощью измерения кривой восстановления поляризации (PRC) [39, 21, 38]. Пример такого измерения показан на рисунке 1.9. Вблизи нулевого магнитного поля наблюдаются провал в амплитуде сигнала керровского вращения с полушириной около 30 мТл, что соответствует дисперсии разброса величины ядерного сверхтонкого поля. В объёмном кристалле свинцово-галлоидного перовскита FAPbI_3 наблюдалось подавление данного механизма спиновой дефазировки благодаря созданию сжатых темных ядерных состояний [38]. Влияние флюктуаций ядерного поля на спиновую динамику электронов и дырок в НК свинцово-галлоидных перовскитов подробно представлено в Главе 5.

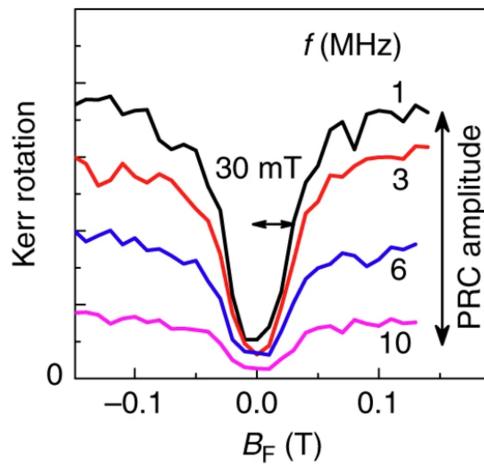


Рис. 1.9: Кривые восстановления поляризации, измеренные при разных частотах модуляции лазера от 1 до 10 МГц. Данные взяты из работы [39].

Важно, что не только спины ядер могут воздействовать на носителей заряда, но и наоборот носители заряда могут передавать ядрам спиновую поляриза-

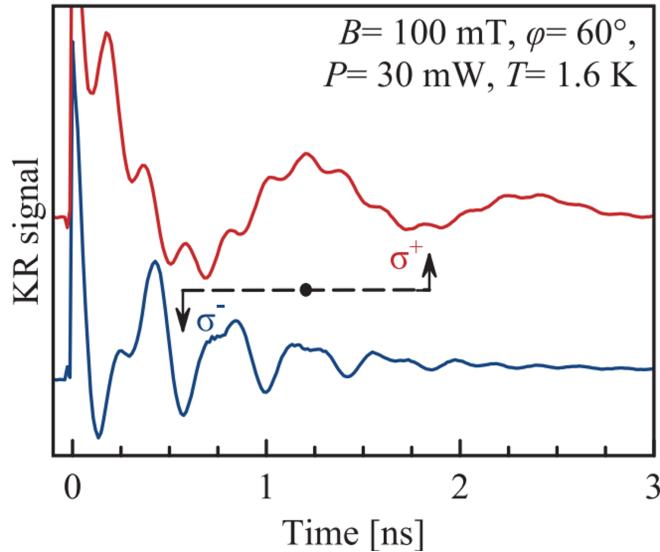


Рис. 1.10: Динамика керровского вращения измеренная для σ_+ (красная линия) σ_- поляризованной (синяя линия) накачки. Магнитное поле величиной 100 мТл приложено под углом 60° к оптической оси. Данные взяты из работы [35].

цию, выстраивая их по или против внешнего магнитного поля [39, 35]. Данный эффект называется динамической ядерной поляризацией. Он может проявляться в экспериментах по изучению временной динамики керровского вращения в наклонном магнитном поле (см. рисунок 1.10). Если накачка σ_+ поляризована, то в системе постоянно присутствует ненулевая проекция спина носителей заряда вдоль, направленная вдоль магнитного поля. Следовательно, появляется ядерная спиновая поляризация, которая уже в свою очередь создаёт дополнительное эффективное магнитное поле (поле Оверхаузера), направление которого определяется знаком циркулярной поляризации. В итоге наблюдается либо уменьшение, либо увеличение наблюданной в эксперименте частоты ларморовской прецессии. Данный эффект оказывается чувствительным к приложению дополнительного внешнего радиочастотного поля резонансного с ларморовской частотой ядер. Это было использовано в работе [35], что позволило показать, что дырка в свинцово-галоидных перовскитах взаимодействует в основном с ядрами свинца.

Глава 2. Методы и образцы

2.1 Метод накачка-зондирование с измерением фарадеевского вращения (эллиптичности)

Метод накачка-зондирование (рисунок 2.1) с измерением фарадеевского вращения (эллиптичности) зарекомендовал себя как мощный метод для исследования спиновых свойств различных полупроводниковых систем, в том числе и свинцово-галлидных перовскитов. Принципы работы данного метода основаны на том, что луч импульсного лазера разделяется делителем на 2 части — накачка и зонд. Циркулярно-поляризованный импульс накачки создает ориентированные по спину ансамбли электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне. Степень спиновой поляризации в образце измеряется импульсом зондирования, который следует с контролируемой задержкой относительно импульса накачки. Для зондирования используется линейно поляризованный импульс, который при прохождении через образец испытывает вращение плоскости поляризации (вращение Фарадея). Также поляризация зонда перестаёт быть линейной и становится эллиптичной (фарадеевская эллиптичность). Степень эллиптичности прямо пропорциональна углу вращения и фарадеевская эллиптичность напрямую связана с проекцией спина носителей на ось распространения луча. Подробнее эти эффекты обсуждаются в Главе 1.

Важным преимуществом данной методики является высокое временное разрешение, так как в данном случае оно ограничено только длительностью импульсов накачки и зондирования. Область образца, в которой проходит измерение, фактически определяется размерами пятен фокусировки лучей и обычно составляет от единиц до нескольких сотен мкм. Следовательно, данной методикой можно изучать только ансамбли НК. Данная методика особенно чувстви-

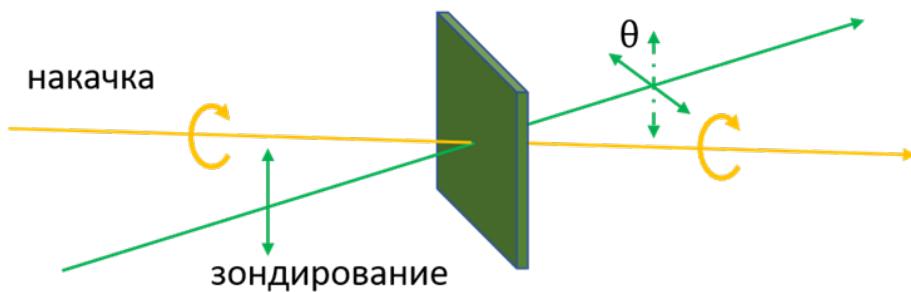


Рис. 2.1: Метод накачка-зондирование с измерением фарадеевского вращения.

тельна к резидентным носителям заряда в образце (или к фотозаряженным НК). В этом случае могут наблюдаться времена спиновой релаксации, намного превышающие время рекомбинации электрона и дырки.

Экспериментальная установка

На рисунке 2.2 представлена схема установки для измерения фарадеевского вращения (эллиптичности) методом накачка-зондирования. Линейно-поляризованные лазерные импульсы создаются лазерной системой, состоящей из следующих основных частей: лазер накачки Light Conversion Pharos, системы сжатия полосы излучения второй гармоники Light Conversion SHBC и оптического параметрического усилителя Light Conversion Orpheus. Лазер накачки создает последовательность лазерных импульсов на длине волн 1030 нм с частотой повторения 25 кГц. На выходе получается средняя мощность 6 Вт, а длительность импульсов 200 фс. Ширина спектральной линии порядка 10 нм. При необходимости частоту повторения импульсов можно уменьшать, не изменяя при этом мощность отдельного импульса. Из лазера накачки излучение попадает в систему сжатия полосы излучения второй гармоники SHBC. SHBC формирует излучение с узкой шириной спектральной линии на частоте второй гармоники: длина волны 515 нм, длительность импульса 2 пс, ширина спектральной линии 10 см^{-1} . Параметрический усилитель позволяет производить плавную перестройку длины волны излучения в широком диапазоне от 320 до 2600 нм. В данной работе использовалось излучение в диапазоне от 440 до 740 нм, выходная мощность лазерной системы при этом составляла от 100 до 400

мВт. При изменении длины волны лазерного излучения в широком диапазоне луч может смещаться, что требует небольшой юстировки установки. В некоторых экспериментах также используются 200-фс лазерные импульсы генерируемые лазером накачки Light Conversion Pharos и параметрическим усилителем Avesta. В этом случае длина волны также может перестраиваться в диапазоне от 320 до 2000 нм.

Через систему зеркал последовательность лазерных импульсов попадает на делитель, который позволяет разделить луч на лучи накачки и зондирования. Чтобы сканировать временную динамику, нужно контролировать временную задержку между импульсами накачки и зондирования. Для этого луч накачки проходит через механическую линию задержки. Выбор луча, который проходит через линию задержки на самом деле произволен. Но небольшое смещение луча накачки при перемещении подвижки (из-за неидеальности юстировки) окажет значительно меньшее влияние на сигнал при сканировании временной динамики, чем смещение луча зондирования. Линия задержки состоит из ретро-рефлектора, помещенного на моторизированную подвижку OWIS LIMES 170. Минимальный шаг движения подвижки составляет 1 мкм, максимальная длина сканирования — 1 м. В сочетании с пикосекундными лазерными импульсами эта конфигурация позволяет исследовать динамики продолжительностью до 6 наносекунд с временным разрешением в несколько пикосекунд.

После линии задержки луч накачки системой зеркал заводится в электрооптический модулятор, на который при помощи радиочастотного генератора и усилителя мощности подается прямоугольный сигнал частотой 26 кГц. Напряжение подбирается таким образом, чтобы одну половину периода модулятор преобразовывал линейную поляризацию луча в σ_+ , а другую половину периода в σ_- . Напряжение на модуляторе может быть также подобрано так, чтобы он модулировал поляризацию света между двумя линейными ортогональными поляризациями.

Выходящий из оптического модулятора луч накачки попадает на линзу с

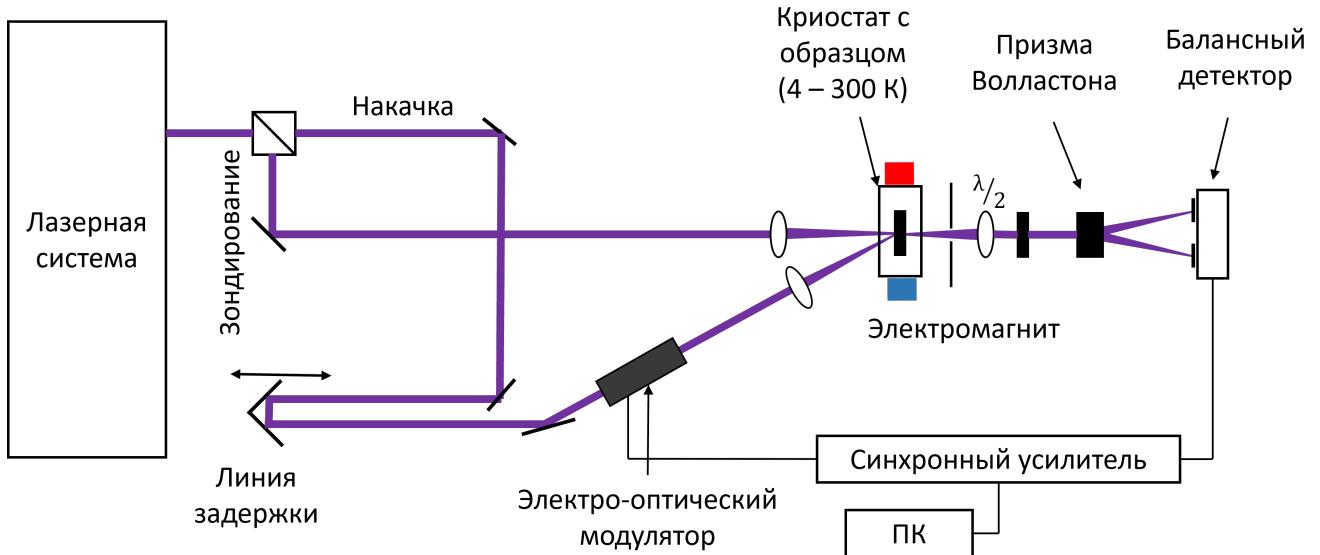


Рис. 2.2: Принципиальная схема измерения фарадеевского вращения с временным разрешением методом накачка-зондирование.

фокусным расстоянием 20 см. Линза фокусирует луч на образец. Луч зондирования проходит через систему зеркал, позволяющую увеличить длину пути. Затем он, аналогично лучу накачки, попадает на линзу, которая фокусирует его на образце. Для увеличения точности измерений зонд и накачка падают на образец под небольшим углом друг к другу, это позволяет минимизировать попадание излучения на балансный детектор. Мощность лучей накачки и зондирования, падающих на образец, контролируется с помощью градиентных фильтров и варьируется от сотен микроватт до нескольких милливатт в зависимости от исследуемого образца.

Измерение спиновой поляризации посредством измерения фарадеевского вращения (эллиптичности) осуществляется при помощи пластинки $\lambda/2$ ($\lambda/4$), призмы Волластона и балансного детектора. Импульсы зондирования, следующие после σ_+ и σ_- импульсов накачки, испытывают вращение плоскости поляризации в разные стороны. Призма Волластона разбивает луч зондирования на 2 луча с перпендикулярными линейными поляризациями, которые фокусируются на два диода балансного детектора. Интенсивности этих лучей устанавливаются примерно равными с помощью полуволновой пластинки, установленной

ленной перед призмой Волластона. Вращение Фарадея в ту или иную сторону немедленно повышает интенсивность на одном диоде и понижает на другом. Балансный детектор в свою очередь передает разность двух этих сигналов на синхронный усилитель (lock-in), который синхронизировался с электрооптическим модулятором. Lock-in вычисляет действительную (канал X) и мнимую (канал Y) части Фурье компоненты сигнала на частоте модуляции. Работа линии задержки и синхронного усилителя управляется с помощью программной среды LabView. Написанная программа позволяет проводить измерения, выбирая область сканирования, его шаг, а также время усреднения сигнала.

Данная установка может использоваться и для изучения динамики оптического выстраивания экситонов. В этом случае луч накачки делается линейно поляризованным и модулируется по амплитуде. Для детектирования используется фарадеевское вращение.

2.2 Измерение динамики дифференциального пропускания

Для изучения динамики заселенностей и спиновой динамики носителей заряда и экситонов при комнатной температуре в нулевом магнитном поле мы используем метод измерения дифференциального пропускания ($\Delta T/T$) с временным разрешением. Экспериментальная установка аналогична описанной в предыдущем разделе. Однако в этом случае оба луча, накачка и зондирование, имеют линейную поляризацию. Интенсивность луча накачки модулируется с помощью механического чоппера, синхронизированного с lock-in, на частоте 800 Гц. Пробный луч делится делителем пучка на две части. Первый, опорный луч подается на референсный канал балансного детектора. Вторая часть проходит через образец и попадает в сигнальный канал балансного детектора.

Добавление поляризационного разрешения к описанной выше схеме измерения дифференциального пропускания позволяет измерять динамику степени

оптической поляризации (P_{oo}) с пикосекундным временным разрешением. Теперь луч накачки имеет круговую поляризацию σ_+ , а зонд имеет поляризацию либо σ_+ , либо σ_- . В данном эксперименте степень оптической ориентации может быть рассчитана по следующей формуле:

$$P_{oo}(t) = \frac{I_+(t) - I_-(t)}{I_+(t) + I_-(t)}, \quad (2.1)$$

где $I_+(t)$ и $I_-(t)$ — интенсивности сигнала при луче зондирования, имеющем σ_+ или σ_- поляризацию, соответственно.

2.3 Синтез нанокристаллов свинцово-галоидных перовскитов

НК свинцово-галоидных перовскитов могут быть получены как методами коллоидной химии, так и выращены в стеклянной матрице. В данной работе мы исследуем образцы полученные двумя этими методами. Ниже представлена техническая информация об исследуемых образцах, которая также собрана в таблице 2.1.

Коллоидные нанокристаллы

Мы исследовали два образца коллоидных НК CsPbBr_3 с размерами около 5 нм. Они были синтезированы в соответствии с процедурой, описанной в работах [12, 13]. Затем 1 – 1.5 мг полученных НК были растворены в 60 мкл 3.3% раствора полистирола в толуоле. 10 мкл полученного раствора были нанесены на 5×5 мм стеклянную подложку и высушены в течение ночи при комнатной температуре.

Нанокристаллы в стеклянной матрице

Мы также исследовали шесть образцов НК CsPbI_3 (размеры 5 – 15 нм), два образца НК CsPbBr_3 (размеры 6 – 16 нм) и один образец НК $\text{CsPb}(\text{Cl},\text{Br})_3$ (размер примерно 8 нм) в матрице из фторфосфатного стекла. Они были синте-

зированы методом быстрого охлаждения расплава стекла, обогащенного компонентами, необходимыми для кристаллизации перовскитов. Подробности метода приведены в работах [14, 21]. Такая методика позволяет получить НК с широкой дисперсией размеров, что удобно для изучения спектральной зависимости спиновой динамики.

| Название в тексте | Состав | Синтез | Тех. код | Положение пика ФЛ | Средний размер НК |
|-------------------|--------------------------|----------------------|----------|-------------------|-------------------|
| #1C | CsPbBr ₃ | Коллоидный | — | 2.52 эВ | 5 нм |
| #2C | CsPbBr ₃ | Коллоидный | — | 2.48 эВ | 5 нм |
| #1B | CsPbBr ₃ | В стеклянной матрице | EK1 | 2.36 эВ | 9 нм |
| #2B | CsPbBr ₃ | В стеклянной матрице | EK103 | 2.44 эВ | 16 нм |
| #3B | CsPb(Cl,Br) ₃ | В стеклянной матрице | EK14 | 2.75 эВ | 8 нм |
| #1 | CsPbI ₃ | В стеклянной матрице | EK31 | 1.69 эВ | 14 нм |
| #2 | CsPbI ₃ | В стеклянной матрице | EK7 | 1.74 эВ | 12 нм |
| #3 | CsPbI ₃ | В стеклянной матрице | EK8 | 1.73 эВ | 11 нм |
| #4 | CsPbI ₃ | В стеклянной матрице | EK201 | 1.85 эВ | 9 нм |
| #5 | CsPbI ₃ | В стеклянной матрице | EK205 | 2.19 эВ | 6 нм |
| #6 | CsPbI ₃ | В стеклянной матрице | EK203 | 2.03 эВ | 5 нм |

Таблица 2.1: Информация об исследованных в данной работе образцах: состав, метод синтеза, технологический код (тех. код), положение пика ФЛ, средний размер НК.

Глава 3. Когерентная спиновая динамика носителей заряда в нанокристаллах свинцово-галоидных перовскитов

3.1 Введение

Данная глава посвящена изучению когерентной спиновой динамики электронов и дырок в различных НК свинцово-галоидных перовскитов. Исследования проводятся при помощи метода накачка-зондирования с измерением фарадеевского вращения (эллиптичности). Глава состоит из четырёх разделов. Первый посвящен изучению НК, выращенных методами коллоидной химии, а в следующих трёх представлены результаты, полученные для НК в матрице из фторфосфатного стекла.

3.2 Когерентная спиновая динамика в коллоидных нанокристаллах CsPbBr_3

В данном разделе экспериментально изучается когерентная спиновая динамика электронов и дырок в двух схожих образцах коллоидных НК CsPbBr_3 . Эти образцы обозначаются как #1C и #2C.

Фотолюминесценция и пропускание

Спектры ФЛ и пропускания измеренные в образце #1C при комнатной температуре показаны на рисунке 3.1(а). Минимум в спектре пропускания, находящийся на энергии 2.610 эВ, соответствует экситонному резонансу в НК CsPbBr_3 . Спектр ФЛ испытывает Стоксов сдвиг относительно спектра пропускания и имеет максимум на энергии 2.520 эВ. Ширина линии ФЛ на полувысоте составляет 130 мэВ и определяется неоднородным уширением в ансамбле НК,

вызванным дисперсией по размерам. Образец #2C имеет близкие спектры ФЛ и пропускания к тем, что были измерены в образце #1C (рисунок 3.3(a,b)). Однако его экситонный резонанс сдвинут в сторону низких энергий из-за большего размера НК по сравнению с образцом #1C.

Следует отметить, что энергия связи экситона в объёмном кристалле CsPbBr₃ составляет 31.5 meV [88, 89], что обеспечивает хорошую стабильность экситона в широком диапазоне температур. Было показано, что в НК эта энергия увеличивается с уменьшением размера НК [90].

Динамика фарадеевского вращения

Для изучения когерентной спиновой динамики в коллоидных НК CsPbBr₃ мы используем метод накачка-зондирование с детектированием фарадеевского вращения (ФВ). На рисунке 3.1(b) показаны временные динамики ФВ измеренные в образце #1C при комнатной температуре. Динамики измерены на энергии фотона лазерного излучения $E_L = 2.509$ eV, которая соответствует максимуму спектральной зависимости сигнала ФВ (рисунок 3.1(c)). Этот максимум смешён в сторону низких энергий относительно экситонного резонанса в спектре пропускания, что и ожидается для фотогенерации спиновой ориентации резидентных носителей через заряженный экситон (трион) [19, 91].

Спиновые динамики измерены в различных поперечных магнитных полях B_V (геометрия Фойгта) величиной от 0 до 430 мТл (рисунок 3.1(b)). Сигнал ФВ имеет одну быстро затухающую осциллирующую компоненту, которая соответствует прецессии Лармора спина носителя заряда во внешнем магнитном поле. Чтобы получить время спиновой дефазировки (T_2^*), амплитуду (S_0) и частоту прецессии Лармора (ω_L) экспериментальные динамики аппроксимируются следующим выражением [91]:

$$S_z(t) = \sum_{e,h} S_{0,e(h)} \exp\left(-\frac{t}{T_{2,e(h)}^*}\right) \cos(\omega_{L,e(h)} t). \quad (3.1)$$

Следует отметить, данное выражение учитывает вклад как от электронов (e),

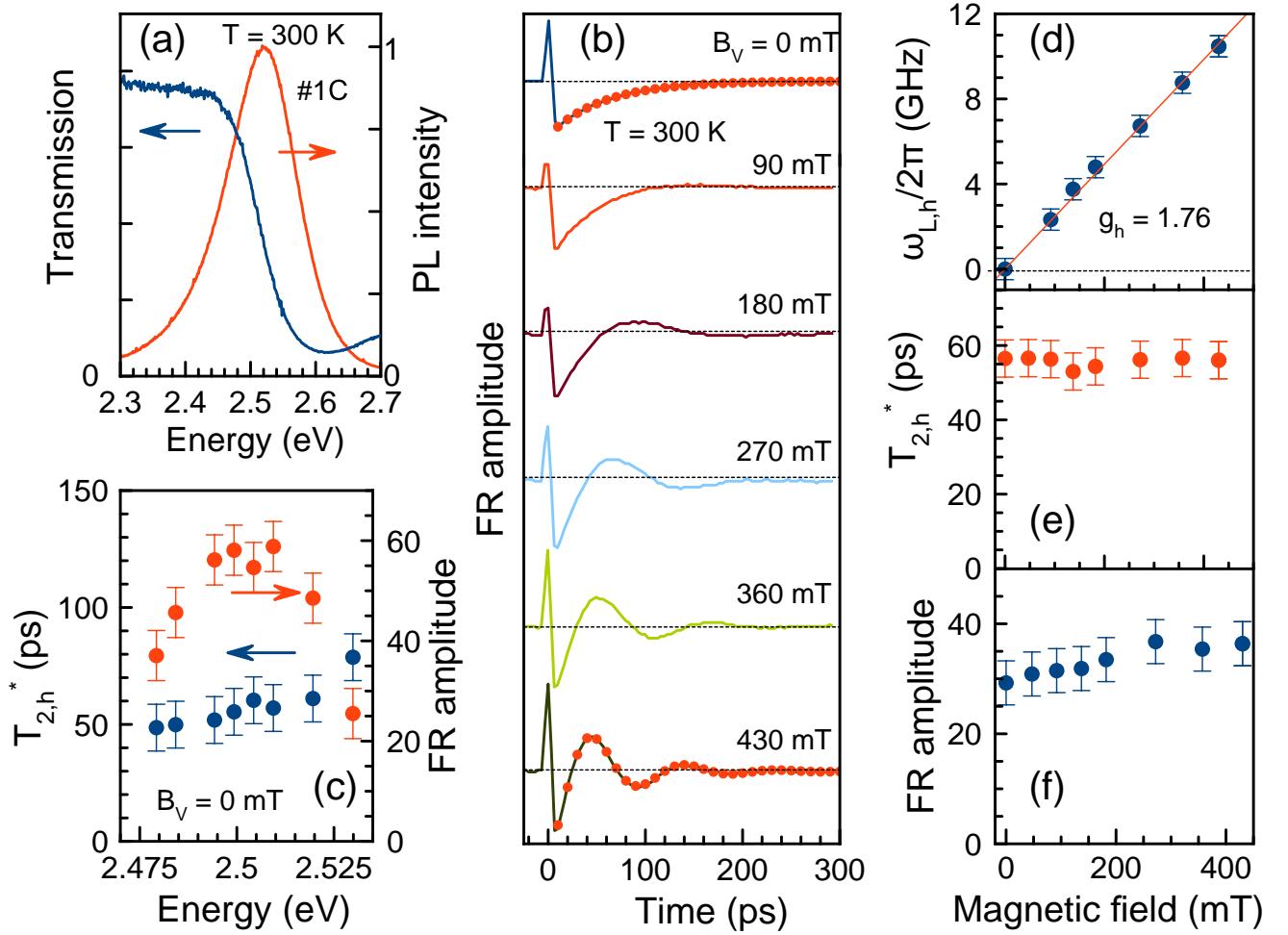


Рис. 3.1: Дырочная спиновая динамика в НК CsPbBr_3 (образец #1C), измеренная при $T = 300$ К. (а) Спектры ФЛ (красная линия) и пропускания (синяя линия). (б) Динамика ФВ, измеренная в различных магнитных полях. Аппроксимация данных для $B_V = 0$ и 430 мТл с помощью уравнения (3.1) показана красными точками. Плотность мощности накачки $P_{\text{рump}} = 8.4$ Вт/см², энергия фотона лазерного излучения $E_L = 2.509$ эВ. (с) Амплитуда сигнала ФВ (красные точки) и время спиновой дефазировки (синие точки) как функции энергии лазера близи экситонного резонанса. $B_V = 0$ мТл. (д),(е),(ф) Зависимости частоты Лармора (красной линией показана линейная аппроксимация), времени спиновой дефазировки $T_{2,e}^*$ и амплитуды ФВ от магнитного поля.

так и от дырок (h), так как сигналы от обоих носителей заряда обычно присутствуют в спиновой динамике, измеренной в объемных перовскитах и их НК при криогенных температурах [39, 19]. Для анализа динамики при комнатной температуре используется только один вклад, а для анализа неосциллирующей динамики в нулевом магнитном поле частота Лармора зафиксирована на нулевом значении. Примеры аппроксимаций для магнитных полей $B_V = 0$ и 430 мТл

показаны красными точками. Полученные параметры спиновой динамики и их зависимости от магнитного поля изображены на рисунках 3.1(d,e,f).

Зависимость частоты Лармора от магнитного поля является линейной функцией, проходящей через ноль (рисунок 3.1(d)). Из её наклона можно получить g -фактор Ланде $g_h = 1.76$, используя следующее выражение (следует из уравнения (1.9)):

$$g_{e(h)} = \frac{\hbar\omega_{L,e(h)}}{\mu_B B}. \quad (3.2)$$

Важно отметить, что зеемановское расщепление для дырки в максимальном магнитном поле $B_V = 430$ мТ составляет всего 0.04 мэВ, что много меньше ширины неоднородно уширенного экситонного перехода. Сравнение измеренного g -фактора с результатами полученными для объемных кристаллов [26, 19] показывает, что $g_h = 1.76$ ближе к электронному значению. Однако, теоретически было показано [28], что электронный g -фактор должен быстро уменьшаться при уменьшении размера НК. В следующей главе будет показано, что полученный в этом разделе $g_h = 1.76$ является дырочным и имеет положительное значение. Таким образом, экспериментально наблюдающиеся осцилляции сигнала соответствуют дырочной спиновой прецессии в поперечном магнитном поле.

Только в двух работах по спиновой когерентности в НК свинцовогалоидных перовскитов наблюдалась спиновая динамика при комнатной температуре [18, 20]. Также как и в настоящей работе, в них наблюдалась дырочная спиновая когерентность. Далее будет показано, что при криогенных температурах в этих НК может также наблюдаться электронная спиновая когерентность с $g_e = 0.44$.

Полученные времена спиновой дефазировки T_2^* составляют порядка 60 пс и не зависят от величины магнитного поля, рисунок 3.1(e). Это означает, что при комнатной температуре спиновая дефазировка определяется не разбросом g -факторов в ансамбле НК, а какими-то другими механизмами, среди которых наиболее вероятным является спиновая релаксация вызванная рассеянием на

фононах. Спектральная зависимость времени T_2^* также довольно слабая, рисунок 3.1(с).

Аналогичные результаты при комнатной температуре были получены и для образца #2С, где также наблюдается только дырочная спиновая прецессия. Дырочное время спиновой дефазировки $T_{2,h}^* \approx 55$ пс также не зависит от магнитного поля. Полученный дырочный g -фактор $g_h = 1.69 \pm 0.02$ немногим меньше, чем в образце #1С. Это может быть вызвано другим размером НК.

Для образца #2С мы измерили спиновую динамику в широком температурном диапазоне, охлаждая образец от 300 К до 4 К, рисунок 3.2(a,b,c). Образец при этом находится под лазерным излучением, поперечное магнитное поле составляет $B_V = 410$ мТ. В данном эксперименте энергия фотона лазерного излучения подстраивается для каждой температуры на максимум сигнала ФВ для того, чтобы учесть изменение энергии экситонного (или трионного) перехода с температурой.

В диапазоне температур 95 – 300 К наблюдается только одна частота Лармора, соответствующая дыркам (рисунок 3.2(а)). При этом ω_L уменьшается с понижением температуры. При 50 К и ниже появляется вторая частота в наблюдаемом сигнале, рисунки 3.2(b,c). Зависимость меньшей частоты Лармора от магнитного поля, которая получена с помощью аппроксимации уравнением (3.1), даёт g -фактор $g_e = 0.44$. В следующей главе будет показано, что это значение соответствует электрону и имеет положительный знак. Электронный g -фактор не зависит от температуры в диапазоне от 4 до 50 К, в котором наблюдался электронный сигнал, рисунок 3.3(f). Дырочное время спиновой дефазировки составляет $T_{2,h}^* \approx 170$ пс при низких температурах и уменьшается до 100 пс при 50 К, рисунок 3.3(g).

Обратимся к температурной зависимости параметров, определяющих спиновую динамику дырок. Дырочное время спиновой дефазировки увеличивается с 55 пс при 300 К до 150 пс при 4 К, рисунок 3.3(е). Это ожидаемое поведение, поскольку механизмы спиновой релаксации с участием фононов теряют свою

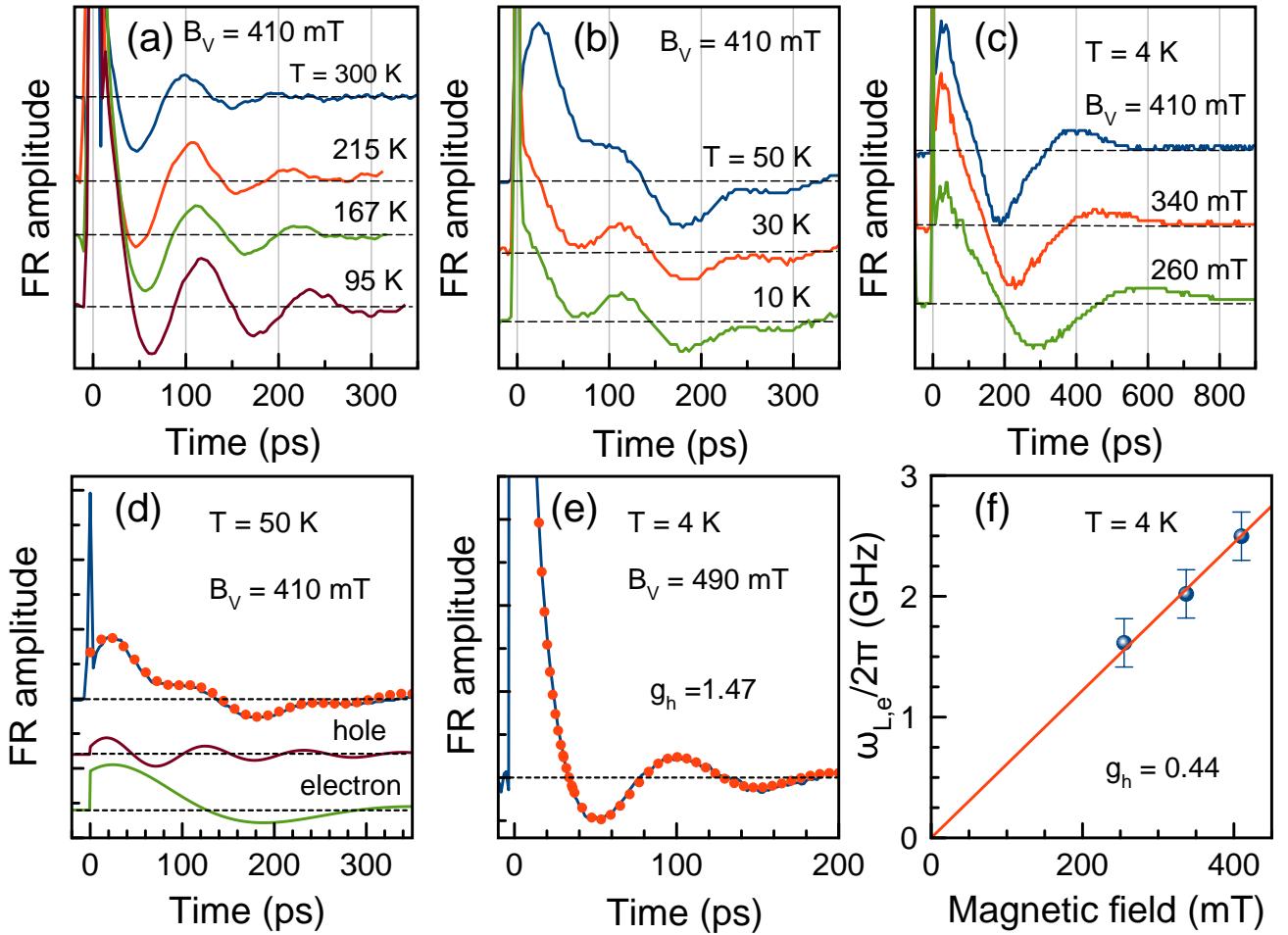


Рис. 3.2: Спиновая динамика носителей заряда в НК CsPbBr_3 (образец #2C) измеренная при разных температурах. (а) Динамики ФВ измеренные в температурном диапазоне 95 – 300 К в магнитном поле $B_V = 410$ мТл. (б) Динамики ФВ измеренные в температурном диапазоне 10 – 50 К в магнитном поле $B_V = 410$ мТл. (с) Динамики ФВ в различных поперечных магнитных полях при $T = 4$ К. (д) Зависимость частоты спиновой прецессии Лармора для дырок при температуре 4 К (синий точки) и аппроксимация линейной функцией (красная линия). (е) Динамика ФВ измеренная после цикла отогревание-охлаждение: отогревание образца от $T = 4$ К, несколько часов при комнатной температуре в темноте и охлаждение в темноте до 4 К (синяя линия). Аппроксимация уравнением (3.1) показана красными точками. $P_{\text{pump}} = 12.7$ Вт/см².

эффективность при криогенных температурах.

Интересным результатом является температурная зависимость g -фактора дырки. На рисунке 3.3(д) видно, что $g_h = 1.47$ при $T = 4$ К и остаётся постоянным при повышении температуры до 120 К. Однако при дальнейшем повышении температуры g_h растёт практически линейно, достигая 1.69 при 300 К.

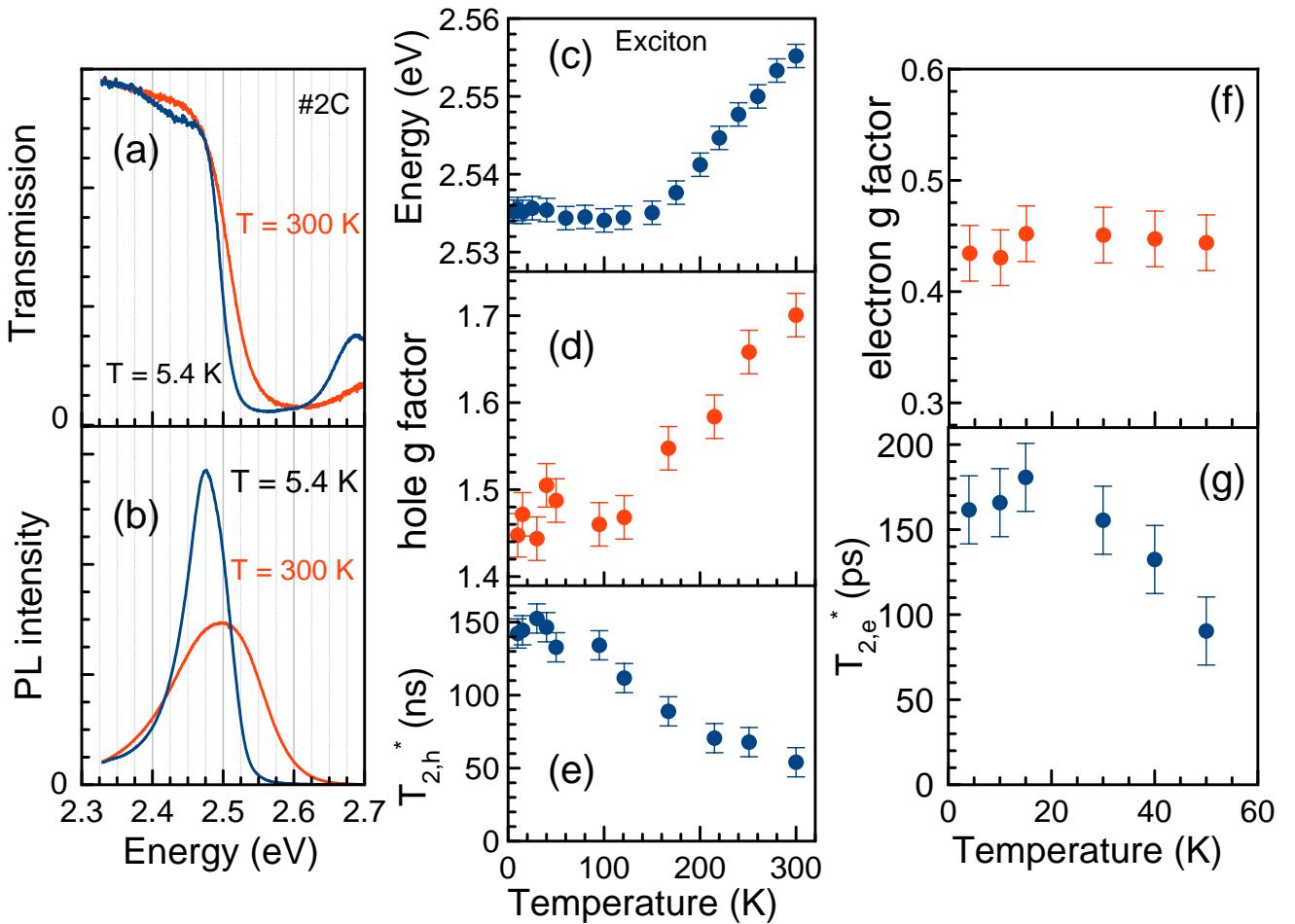


Рис. 3.3: Температурная зависимость параметров, контролирующих спиновую динамику, в НК CsPbBr_3 (образец #2C). (а) Спектр пропускания при $T = 5.4$ К и 300 К. (б) Спектр ФЛ при $T = 5.4$ К и 300 К. (с) Температурная зависимость энергии экситонного перехода полученная из температурной зависимости спектра поглощения. (д) Температурная зависимость дырочного g -фактора. (е) Температурная зависимость времени спиновой дефазировки дырки. (ф) Температурная зависимость электронного g -фактора. (г) Температурная зависимость времени спиновой дефазировки электрона. Данные на панелях (д-г) получены при $B_V = 410$ мТл и $P_{\text{pump}} = 12.7$ Вт/см².

Такое поведение качественно коррелирует с температурным сдвигом энергии экситонного перехода (рисунок 3.3(с)), который, в свою очередь, отражает температурное изменение ширины запрещённой зоны.

Недавно было экспериментально (при криогенных температурах) и теоретически показано, что дырочный g -фактор в объемных свинцово-галоидных перовскитах имеет универсальную зависимость от энергии запрещенной зоны [26] (подробнее описано в Главе 1), и его значение увеличивается с ростом ширины

запрещенной зоны. Если предположить, что температурная зависимость дырочного g -фактора связана с температурным изменением ширины запрещенной зоны, то мы получим правильный знак изменения g -фактора. Однако, величина эффекта при таком подходе оценивается в примерно 0.05, что сильно меньше того, что наблюдается в эксперименте. Очевидно, здесь задействованы другие механизмы, природу которых еще предстоит раскрыть в будущих исследованиях. Предстоит экспериментально выяснить, отражает ли эта температурная зависимость g_h свойства объемных перовскитов или она специфична для НК.

Как было отмечено во введении, даже для обычных полупроводников, таких как GaAs и CdTe, температурная зависимость g -фактора не понята полностью. Для GaAs была предложена возможная температурная зависимость межзонного матричного элемента [92], что в принципе может быть актуально для перовскитных полупроводников, но требует убедительных экспериментальных и/или теоретических доказательств. Отметим, что в работе [26] универсальная зависимость g -факторов носителей заряда от ширины запрещенной зоны выведена в предположении постоянных межзонных матричных элементов. Другим возможным источником температурной зависимости g_h может являться наличие состояний с большим k -вектором [93], влияние которых, однако, следует пересмотреть для НК с сильным размерным ограничением носителей заряда. Кроме того, сильное электрон-фононное взаимодействие в перовскитных полупроводниках может приводить к температурно-зависимой модификации энергетического спектра и, следовательно, g -факторов носителей заряда. Более подробное изучение температурной зависимости электронного и дырочного g -факторов будет изложено в следующей главе.

На рисунках 3.2(a,b,c), было показано, что для НК, которые охлаждаются достаточно медленно и под лазерным освещением, сигнал от электронов появляется при температуре ниже 50 К в виде второй частоты ларморовской прецессии. В случае, когда охлаждение от 300 К осуществляется в темноте и относительно быстро (примерно в течение 20 минут), сигнал от электронов не

проявляется, и видна только прецессия дырочного спина при $T = 4$ К, рисунок 3.2(е). Очевидно, что за это отвечает фотозарядка НК либо электронами, либо дырками [94]. Следует отметить, что метод ФВ с временным разрешением позволяет идентифицировать тип резидентных носителей в коллоидных НК путем измерения частоты прецессии Лармора конкретного носителя. Это было продемонстрировано для коллоидных НК на основе CdSe и CdS [95, 96, 97, 98]. Для НК CdS было показано, что фотозарядка может динамически развиваться от отрицательного к положительному заряду [95]. Физика фотозарядки сложна и определяется многими факторами (концентрацией и параметрами поверхностных состояний, эффективностью Оже-процессов для электронов и дырок, матрицей, в которую внедрены НК, температурой решетки, условиями охлаждения и освещения и т.д.). Данный результат показывает, что в зависимости от условий освещения в процессе охлаждения возможно реализовать либо отрицательно фотозаряженные НК, либо сосуществование отрицательно и положительно заряженных НК. В обоих случаях ожидается присутствие нейтральных (пустых) НК, которые, обнаруживаются в виде когерентной динамики экситонов, о чём подробно будет рассказано в конце данной работы.

Динамика дифференциального пропускания и оптической ориентации

Для более глубокого понимания динамики заселенности и спина мы используем метод дифференциального пропускания ($\Delta T/T$) с временным разрешением. Измерения проводятся для образца #1С при комнатной температуре и в нулевом магнитном поле. Энергия лазера $E_L = 2.509$ эВ выбрана такой же, как в экспериментах с помощью метода накачка-зондирование с измерением ФВ, представленным на рисунке 3.1.

Динамика заселенности, измеренная с использованием линейно поляризованных накачки и зондирования, показана на рисунке 3.4(а). Первоначально около 20% амплитуды сигнала затухает со временем $\tau_1 = 40$ пс, а затем сигнал затухает со временем $\tau_2 = 2.2$ нс. Мы изучаем ансамбль НК CsPbBr₃, где нейтральные НК существуют с НК, заряженными либо электронами, ли-

бо дырками. Нейтральные НК являются источником динамики нейтральных экситонов, а заряженные НК — динамики трионов. Динамика рекомбинации экситонов в НК свинцово-галоидных перовскитов при комнатной температуре находится в диапазоне 1 – 2 нс [99, 100, 101]. Следовательно, мы приписываем большее время 2.2 нс, измеренное в наших НК, времени жизни экситонов в нейтральных НК. Меньшее время (40 пс) можно приписать времени жизни триона в заряженных НК, которое значительно сокращается благодаря эффективному оже-процессу. Из соотношения амплитуд, соответствующих затуханию сигнала от экситонов и трионов на рисунке 3.4(а) можно оценить, что около 20% НК заряжены, а 80% остаются нейтральными при комнатной температуре.

Спиновая динамика может быть также исследована методом дифференциального пропускания с временным разрешением при использовании циркулярных поляризаций накачки и зонда. Циркулярно поляризованные накачка (σ^+ поляризация) фотогенерирует спин-поляризованные экситоны/трионы или носители заряда. Динамика их спиновой поляризации исследуется путем пропускания либо σ_+ , либо σ_- поляризованного зонда. Соответствующие динамики показаны на рисунке 3.4(б). Из них можно вычислить степень оптической ориентации ($P_{oo}(t)$) с помощью уравнения (2.1), динамика которой показана на рисунке 3.4(с). Динамика $P_{oo}(t)$ имеет два времени спиновой релаксации $\tau_{s1} = 8$ пс и $\tau_{s2} = 66$ пс. Более длинное время совпадает со временем $T_{2,h}^* = 60$ пс, которое мы измеряем непосредственно из спиновой прецессии, рисунок 3.1(е). Таким образом, мы относим его к спиновой релаксации резидентных дырок в положительно заряженных НК. Более короткое время 8 пс может быть связано либо со спиновой релаксацией экситонов в нейтральных НК, либо со спиновой релаксацией электронов в отрицательно заряженных НК. Мы предполагаем, что здесь более вероятна спиновая релаксация экситона.

Нам известно только об одной работе, где спиновая динамика в НК перовскитов ($CsPbI_3$) была измерена методом дифференциального пропускания с временным разрешением [22]. Были измерены времена спиновой релаксации,

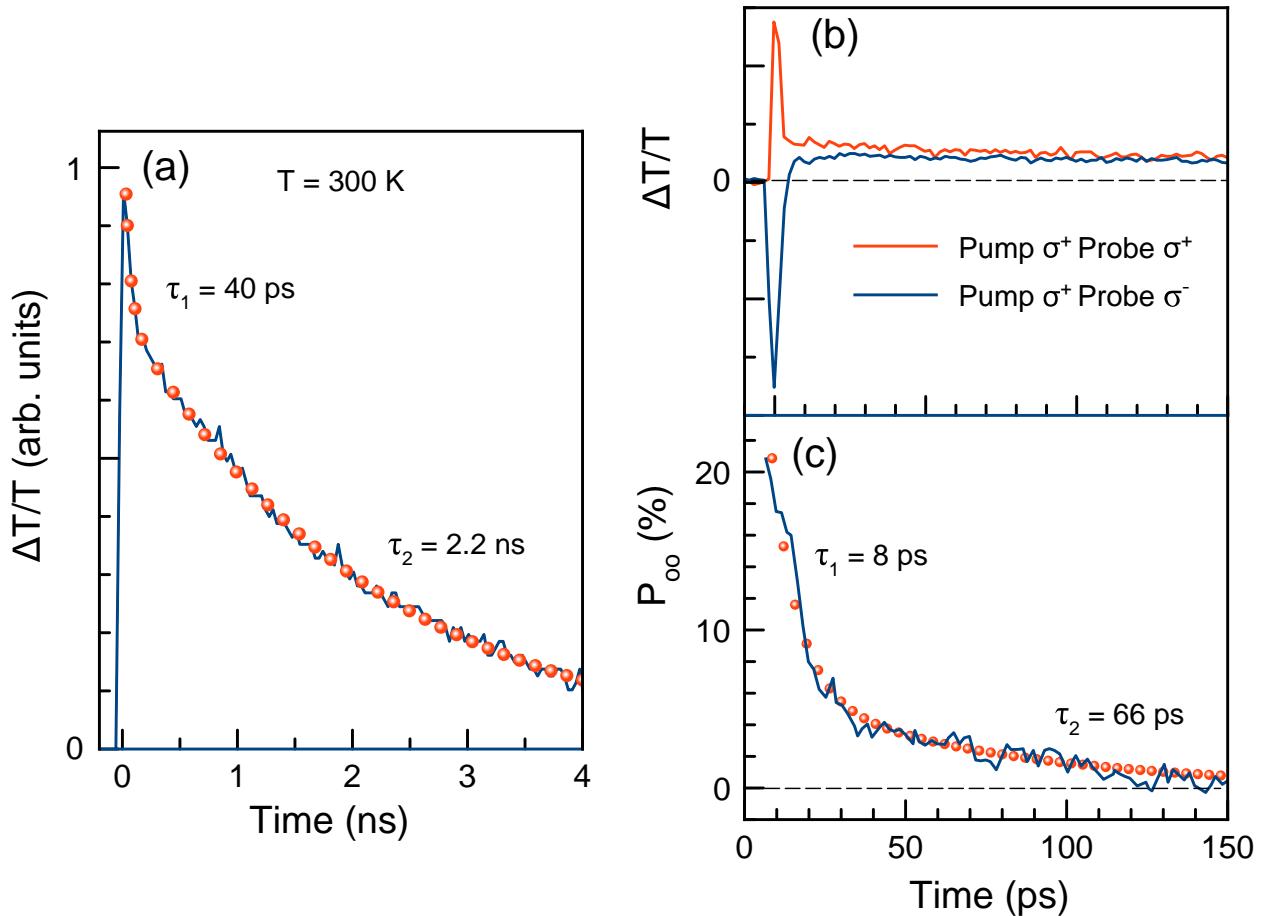


Рис. 3.4: Измерения дифференциального пропускания с временным разрешением в НК CsPbBr_3 (образец #1C) при $T = 300 \text{ K}$. (а) Динамика населенности, измеренная с использованием линейно поляризованной накачки ($P_{\text{pump}} = 5.1 \text{ Вт}/\text{см}^2$) и линейно поляризованного зонда. Красные точки показывают двухэкспоненциальную аппроксимацию. $E_L = 2.509 \text{ эВ}$. (б) Спиновая динамика, измеренная для σ_+ поляризованной накачки и σ_+ (красная линия) или σ_- поляризованного (синяя линия) зонда $P_{\text{pump}} = 12.7 \text{ Вт}/\text{см}^2$. (с) Динамика степени оптической ориентации (синяя линия), рассчитанная для данных из панели (б). Красными точками показана аппроксимация двухэкспоненциальной функцией.

равные 3 пс при комнатной температуре и 32 пс при криогенных температурах. Они были отнесены к спиновой релаксации носителей заряда. В этом эксперименте носители заряда фотогенерировались с большим избытком энергии, поскольку энергия фотона лазерного излучения была значительно отстроена от экситонного резонанса. Это важное отличие от условий нашего эксперимента, где используется резонансное возбуждение. В нашем эксперименте мы получи-

ли время 66 пс при комнатной температуре для динамики спиновой релаксации резидентных дырок на вершине валентной зоны.

Применение метода дифференциального пропускания с временным разрешением для объёмных кристаллов свинцово галоидных перовскитов, таких как поликристаллические плёнки MAPbI_3 , CsPbI_3 , MAPbBr_3 и CsPbBr_3 , демонстрирует, что в этих материалах очень быстрая спиновая динамика < 5 пс [102, 103] при комнатной температуре. Следует отметить, что данные по объёмным образцам следует с осторожностью использовать для сравнения с НК, поскольку квантово-размерное ограничение сильно модифицирует механизмы спиновой релаксации носителей заряда и экситонов.

3.3 Когерентная спиновая динамика в нанокристаллах CsPbBr_3 в стеклянной матрице

Интересным модельным объектом являются НК свинцово-галоидных перовскитов, выращенные в стеклянной матрице. Как было сказано ранее, такие НК защищены от деградации и более устойчивы к внешним воздействиям. В данном разделе изучается когерентная спиновая динамика носителей заряда в НК CsPbBr_3 (образец #1В) с помощью метода накачка-зондирование с детектированием фарадеевского вращения (или эллиптичности). Спектр ФЛ для этого образца показан зеленой линией на рисунке 5.1. Спиновая динамика в исследуемом образце показывает наиболее интересные особенности при криогенной температуре $T = 5$ К. Спиновая динамика, измеренная в различных магнитных полях от 0 до 420 мТл, показана на рисунке 3.5(а). Энергия фотона лазерного излучения установлена равной $E_L = 2.515$ eV, что соответствует максимуму сигнала ФВ. Динамика показывает ожидаемое поведение для ансамбля спинов носителей заряда, прецессирующих вокруг поперечного магнитного поля (геометрия Фойгта) с ларморовской частотой ω_L . Спиновая поляризация затухает

со временем спиновой дефазировки T_2^* [91]. С увеличением магнитного поля частота лармировской прецессии растет.

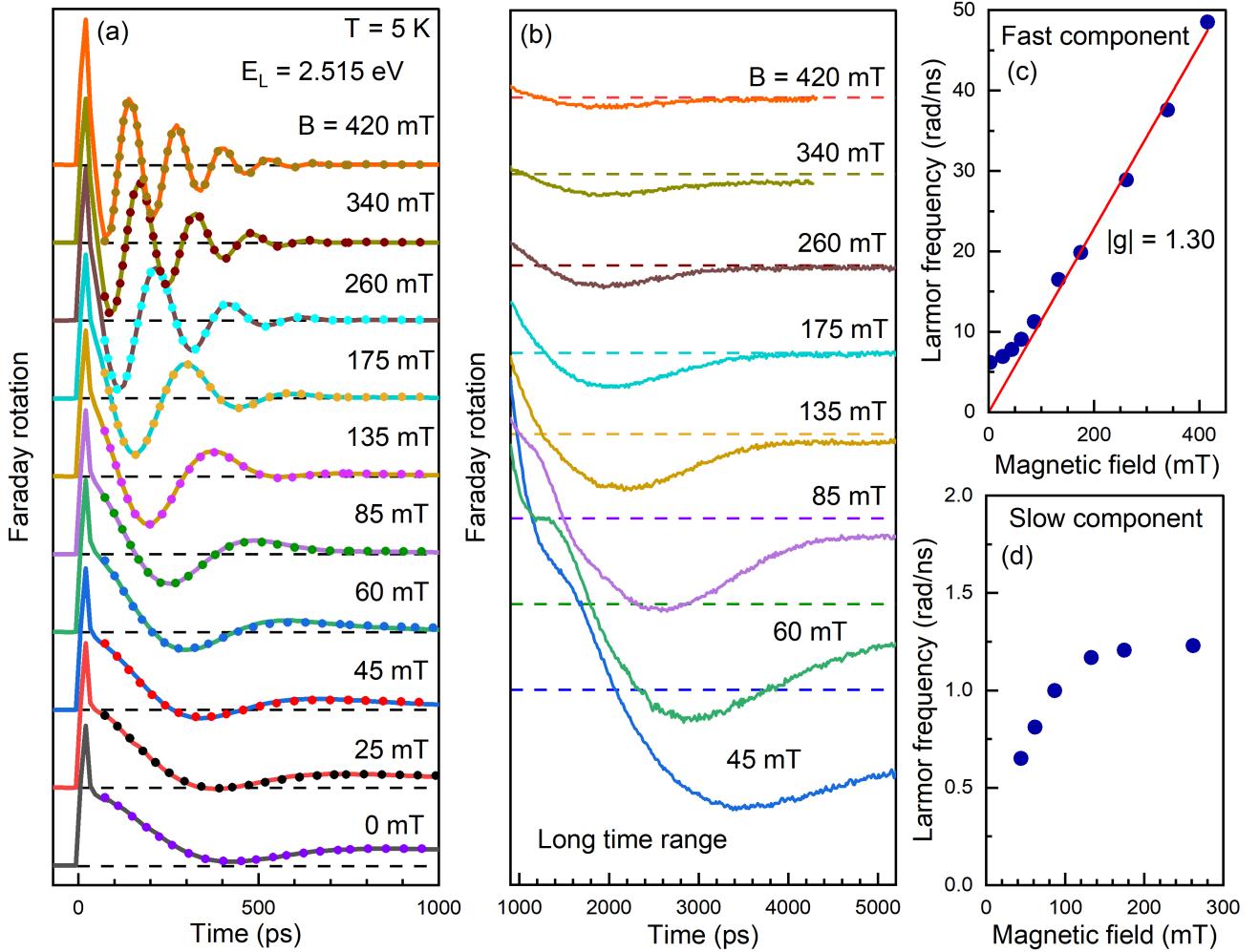


Рис. 3.5: Зависимость спиновой динамики в НК CsPbBr_3 в стеклянной матрице от магнитного поля. $E_L = 2.515$ эВ, $T = 5$ К. (а) Динамики ФВ в различных магнитных полях 0 до 420 мТл. Точками показаны аппроксимации данных с использованием модели Меркулова-Эфроса-Розена (будет описана в Главе 5). (б) Динамики ФВ с увеличенным вертикальным масштабом и на больших временных задержках между импульсами накачки и зондирования по сравнению с панелью (а). Наблюдается медленно осциллирующая компонента. (с) Зависимость от магнитного поля частоты лармировской прецессии, соответствующей быстро осциллирующей компоненте. Красная линия показывает аппроксимацию уравнением (1.9) при магнитных полях $B > 80$ мТл, что даёт $|g| = 1.30$. (д) Зависимость частоты лармировской прецессии медленно осциллирующей компоненты от магнитного поля.

Такая спиновая динамика описывается уравнением 3.1 для случая одного носителя:

$$S_z(t) = S_0 \cos(\omega_L t) \exp(-t/T_2^*), \quad (3.3)$$

где S_0 — начальная спиновая поляризация фотогенерированных носителей вдоль оптической оси, а t — временная задержка между импульсами накачки и зондирования. Аппроксимация данным уравнением позволяет определить частоты ларморовской прецессии, представленные на рисунке 3.5(с). В больших магнитных полях $B > 80$ мТл зависимость ω_L от магнитного поля линейна, что соответствует уравнению (1.9). Наклон линейной зависимости в диапазоне сильных магнитных полей, показанной красной линией, даёт $|g| = 1.30$. Знак g -фактора не может быть напрямую определён из сигнала ФВ, но, согласно теоретическим предсказаниям, он положителен как для электронов, так и для дырок в объёмном CsPbBr_3 [26] и сохраняет этот знак для не слишком малых НК CsPbBr_3 [28]. Поэтому в дальнейшем мы будем считать его положительным. Из зависимости g -фактора от размера НК, которая будет описана в следующей главе, вытекает, что наблюдаемый g -фактор действительно положительный и соответствует дырке. Таким образом, мы наблюдаем дырочную спиновую прецессию. Отметим, что в коллоидных НК получился очень близкий дырочный g -фактор для схожей энергии лазера $E_L = 2.509$ эВ.

Интересным и довольно необычным результатом является наблюдение осцилляций в спиновой динамике даже в нулевом магнитном поле, см. нижний график на рисунке 3.5(а). На рисунке 3.5(с) также видно, что с уменьшением магнитного поля частота ларморовской прецессии не обращается в ноль, а насыщается при значении около 6 рад/нс, что соответствует зеемановскому расщеплению 4 мкэВ. Отметим, что спиновая прецессия в нулевом поле с гораздо более высокой частотой, около 2 рад/пс (2000 рад/нс), была описана для НК CsPbBr_3 в работе [104] и приписана тонкой структуре экситона. Далее в Главе 5 будет показано, что данные осцилляции в нулевом поле возникают из-за прецессии спина дырки в случайном сверхтонком поле флюктуаций ядерного спина.

На рисунке 3.5(б) показаны те же динамики ФВ, что и на рисунке 3.5(а), но при больших временных задержках вплоть до 5 нс и с использованием увеличен-

ного вертикального масштаба. Следует обратить внимание, что здесь присутствует медленно осцилирующая компонента сигнала. А именно, наблюдается минимум сигнала на задержке примерно 3.5 нс в магнитном поле $B = 45$ мТл. Затем, с ростом магнитного поля, этот минимум смещается в сторону меньших задержек. Также амплитуда этой медленной компоненты уменьшается с ростом магнитного поля. Аппроксимация уравнением (3.3) дает частоту лармировской прецессии $\omega_{L,slow}$, зависимость которой от магнитного поля представлена на рисунке 3.5(d). При $B < 100$ мТл $\omega_{L,slow}$ линейно зависит от магнитного поля с $|g_{slow}| = 0.09$. При больших магнитных полях $\omega_{L,slow}$ насыщается и не зависит от магнитного поля. Следует отметить, что в НК $\text{CsPb}(\text{Cl},\text{Br})_3$ был также зарегистрирован небольшой g -фактор, равный 0.07, измеренный методом оптически детектируемого магнитного резонанса в небольших магнитных полях. Это объяснялось наличием пространственно непрямых экситонов в НК, где один из носителей заряда локализован вблизи поверхности НК [25]. Для этого образца также наблюдалось уменьшение амплитуды сигнала ФВ и насыщение частоты лармировской прецессии с ростом магнитного поля.

Как обсуждалось ранее и показывалось в предыдущем разделе, в НК CsPbBr_3 когерентная спиновая динамика носителей заряда может наблюдаться даже при комнатной температуре [18, 20, 105]. Этот результат ранее был показан только для НК, полученных методом коллоидного синтеза. В данном разделе мы распространяем его и на НК CsPbBr_3 в стеклянной матрице, измения температурную зависимость динамики ФЭ в диапазоне от 5 до 300 К, см. рисунок 3.6. Для этих измерений энергия фотона лазерного импульса в каждом случае подстраивается под максимум сигнала ФЭ и составляет $E_L = 2.480$ эВ при $T < 80$ К и 2.475 эВ при более высоких температурах. В спиновой динамике в нулевом магнитном поле, показанной на рисунке 3.6(а), осцилляции сигнала наблюдаются от самой низкой температуры до 130 К. Их частота остаётся приблизительно постоянной и составляет около 7 рад/нс (соответствует пределу низких полей на рисунке 3.5(с)). При более высоких температурах спиновая

динамика демонстрирует монотонное затухание.

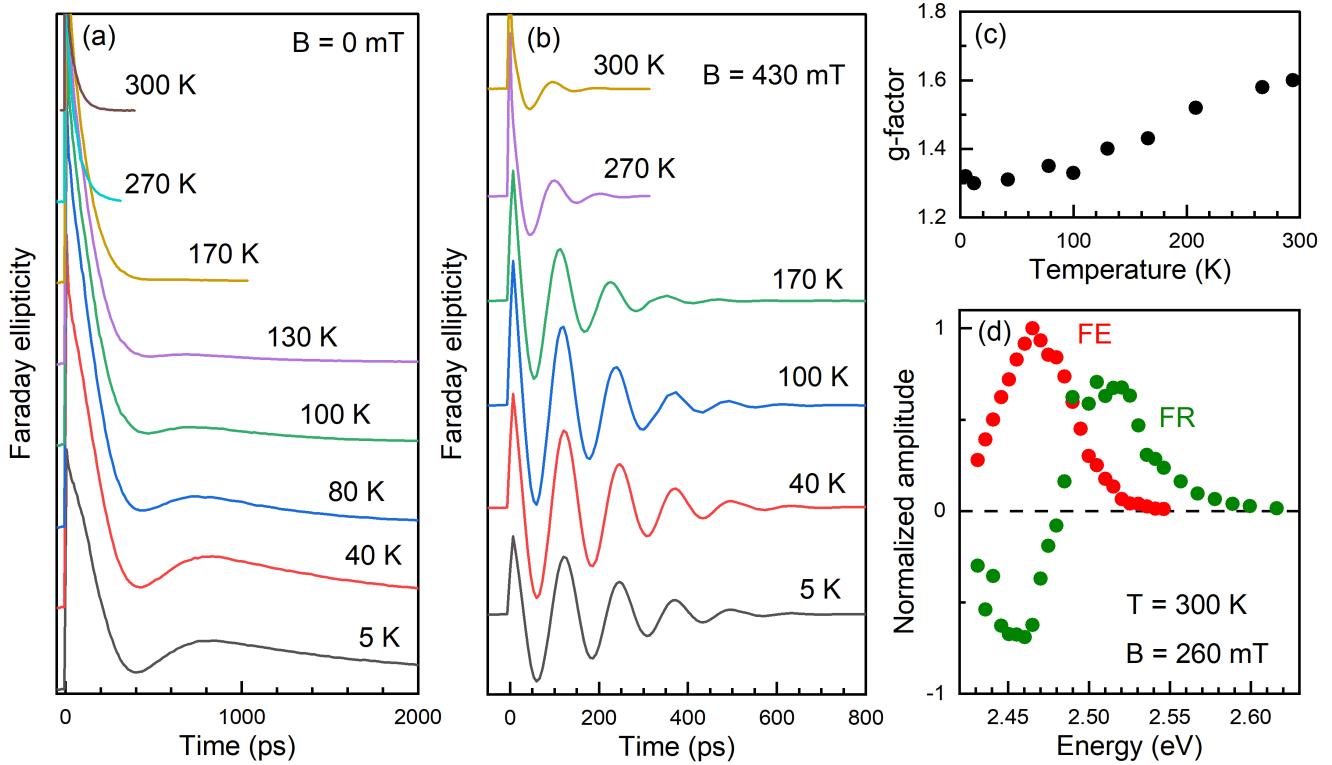


Рис. 3.6: Температурная зависимость спиновой динамики в НК CsPbBr_3 в стеклянной матрице. (а) Динамики ФЭ в нулевом магнитном поле, измеренные при температуре от 5 до 300 К. (б) Динамики ФЭ в магнитном поле 430 мТл, измеренные при температуре от 5 до 300 К. (с) Температурная зависимость г-фактора дырки. (д) Спектральная зависимость амплитуды ФЭ (красные символы) и ФВ (зелёные символы) при нулевой временной задержке, измеренная при комнатной температуре для поперечного магнитного поля $B=260$ мТл.

На рисунке 3.6(б) показаны динамики ФЭ во внешнем поперечном магнитном поле $B = 430$ мТл, измеренные при различных температурах. Выраженная спиновая прецессия наблюдаются во всем температурном диапазоне. При $T = 5$ К время спиновой дефазировки составляет около 400 пс. Оно остается постоянным до $T = 100$ К и уменьшается при более высоких температурах, до 50 пс при комнатной температуре. Подробнее механизмы, ответственные за спиновую дефазировку и релаксацию в данных НК, будут рассмотрены в Главе 5.

На рисунке 3.6(с) показано, что g -фактор дырки увеличивается с температурой от 1.30 при 5 К до 1.60 при комнатной температуре. Важно отметить,

что аналогичный рост дырочного g -фактора с температурой наблюдался и для колloidных НК в предыдущем разделе. Следовательно, этот эффект является общим для колloidных НК и для НК в стеклянной матрице.

В данном разделе для изучения спиновой динамики измерялись динамики ФВ и ФЭ. На самом деле эти методики очень близки друг к другу и в большинстве случаев дают одинаковые значения g -фактора и времён спиновой релаксации. Однако у них есть важное отличие в спектральной зависимости. Как было показано в работе [106], спектральная зависимость ФЭ должна иметь куполообразную форму с максимумом в экситонном резонансе. ФВ имеет более сложную зависимость от энергии возбуждения и меняет знак вблизи резонанса. Именно такое поведение мы наблюдаем для НК в стеклянной матрице при комнатной температуре (рисунок 3.6(d)). Стоит отметить, однако, что в предыдущей главе для колloidных НК мы наблюдали куполообразную спектральную зависимость ФВ. Такое поведение может быть вызвано сильным поглощением лазерного излучения при больших энергиях фотона.

3.4 Когерентная спиновая динамика в нанокристаллах

CsPb(Br,Cl)₃ в стеклянной матрице

Спиновая динамика была изучена в НК CsPb(Cl,Br)₃ в стеклянной матрице (образец #3B, спектр ФЛ показан синей линией на рисунке 5.1). Основные результаты, полученные для этого образца аналогичны тем, что были ранее показаны для НК CsPbBr₃ в стеклянной матрице. Эти результаты обобщены на рисунке 3.7, где показаны данные как при температуре $T = 5$ K, так и при комнатной температуре. Были выбраны $E_L = 2.756$ эВ и 2.731 эВ для экспериментов при криогенной и комнатной температурах, соответственно. Так же как и в предыдущем разделе при низкой температуре наблюдается спиновая прецессия в нулевом магнитном поле. Её частота составляет около 3 рад/нс, что соот-

ветствует характерному зеемановскому расщеплению, равному 2 мкэВ. С увеличением магнитного поля наблюдаются отчётливые спиновые биения с лармировской частотой, соответствующей g -фактору $|g| = 1.34$. Зависимость частоты лармировской прецессии от магнитного поля показана на рисунке 3.7(с) синими символами. Время спиновой дефазировки T_2^* , составляющее около 300 пс, слабо зависит от магнитного поля, см. рисунок 3.7(д).

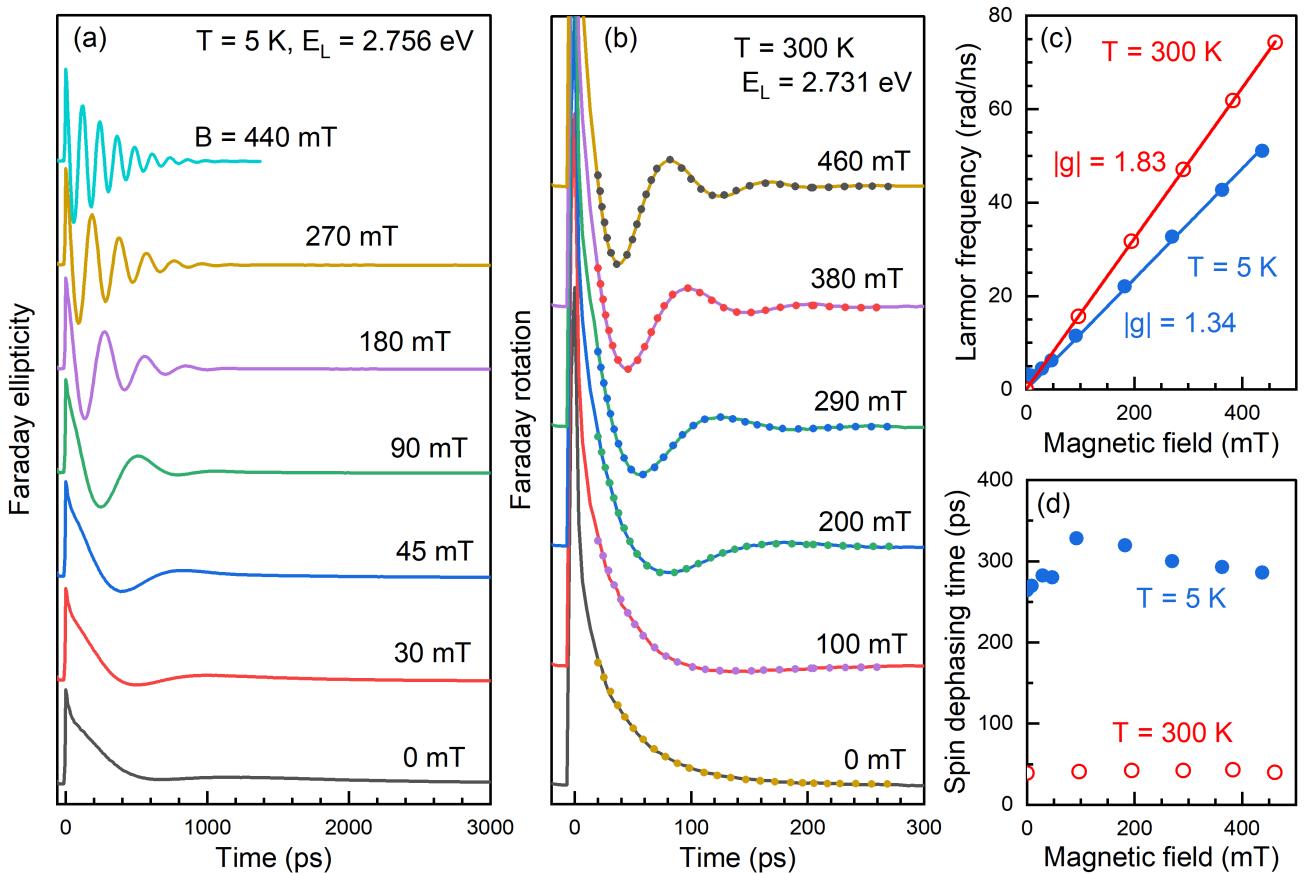


Рис. 3.7: Зависимость спиновой динамики от магнитного поля в НК $\text{CsPb}(\text{Cl},\text{Br})_3$ в стеклянной матрице при $T = 5\text{ K}$ и $T = 300\text{ K}$. (а) Динамики $\Phi\mathcal{E}$, измеренные при $T = 5\text{ K}$ в различных магнитных полях. $E_L = 2.756\text{ эВ}$. (б) Динамики $\Phi\mathcal{E}$, измеренные при $T = 300\text{ K}$ в различных магнитных полях. $E_L = 2.731\text{ эВ}$. Экспериментальные динамики показаны сплошными линиями, а их аппроксимация уравнением (3.3) — пунктирами. (с) Зависимость частоты лармировской прецессии от магнитного поля при $T = 5\text{ K}$ (синие символы) и 300 K (красные символы). Линии показывают аппроксимацию данных уравнением (1.9). (д) Зависимость времени спиновой дефазировки T_2^* от магнитного поля при $T = 5\text{ K}$ (синие символы) и 300 K (красные символы).

Измеренное значение g -фактора носителей заряда, около 1.34, близко к

g-фактору электронов в объёмном кристалле [21]. Однако, следует быть осторожным с выводами, сделанными на основе этой информации, поскольку даже в объёмных перовскитах при соответствующей энергии *g*-факторы электронов и дырок не сильно различаются, а размерное квантование в НК может ещё больше сблизить их. Этот образец был также исследован в работе [21]. Полученный *g*-фактор равный 1.2 при $E_L = 2.74$ эВ и был приписан дырке. Это соответствие основано на наблюдении сильного эффекта динамической ядерной поляризации, который в свинцово-галоидных перовскитах гораздо сильнее для дырок, чем для электронов.

Спиновая динамика в НК $\text{CsPb}(\text{Cl},\text{Br})_3$, измеренная при комнатной температуре, представлена на рисунке 3.7(б). Время спиновой дефазировки в несколько раз меньше, чем при криогенных температурах, и составляет $T_2^* \approx 40$ пс независимо от величины приложенного магнитного поля (рисунок 3.7(д)). Наклон зависимости ларморовской частоты от магнитного поля (рисунок 3.7(с)) дает $g = 1.83$. Таким образом, дырочный *g*-фактор возрастает с 1.29 до 1.83 с ростом температуры от 5 до 300 К в данном образце НК $\text{CsPb}(\text{Cl},\text{Br})_3$. Данное поведение соответствует тому, что уже обсуждалось в данной работе для других образцов.

3.5 Когерентная спиновая динамика в нанокристаллах CsPbI_3 в стеклянной матрице

В данном разделе описывается когерентная спиновая динамика в НК CsPbI_3 в стеклянной матрице (образец #3) методом накачка-зондирования с измерением фарадеевской эллиптичности. Измерения проводились при температуре $T = 6$ К.

Спектры ФЛ и поглощения от исследуемого образца НК CsPbI_3 показаны на рисунке 3.8. Спектр поглощения имеет широкую линию с максимумом на

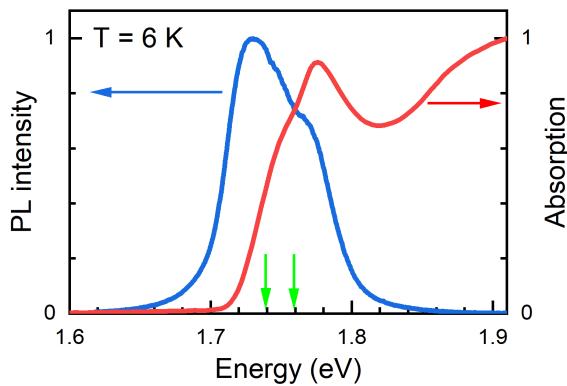


Рис. 3.8: Спектры поглощения (красная линия) и ФЛ (синяя линия) в НК CsPbI_3 в стеклянной матрице при температуре $T = 6$ К. Зеленые стрелки указывают на энергию лазера, использованные в экспериментах накачка-зондирование в данном разделе.

энергии 1.776 эВ и плечом на 1.758 эВ. Данную линию мы связываем с экстонным резонансом в НК. Уширение связано с разбросом размеров НК в этом образце. Оптические и спиновые свойства этого образца ранее были частично изучены в работе [28], где он обозначен как образец #3. Было экспериментально показано, что в данном образце присутствуют НК с размерами от 9 до 12 нм. Спектр ФЛ имеет Стоксов сдвиг относительно поглощения и имеет сравнимую полную ширину на полувысоте (FWHM), равную 40 мэВ. Он имеет максимум при 1.729 эВ и высокоэнергетическое плечо при 1.765 эВ. Такая структура спектров свидетельствует о наличии двух предпочтительных значений распределения НК по размерам.

В экспериментах с временным разрешением используется спектрально узкие (ширина линии около 1 мэВ) лазерные импульсы длительностью 1.5 пс. Резонансное возбуждение такими импульсами позволяет выделить из ансамбля НК с широким распределением по размерам подансамбль с малым распределением по размерам. Для измерений представленных ниже энергия лазерного фотона равняется 1.739 эВ, что соответствует НК CsPbI_3 со средним размером 11 нм.

На рисунке 3.9(а) показаны динамики $\Phi\mathcal{E}$, измеренные в различных магнитных полях. Видно, что в слабых магнитных полях динамика продолжается

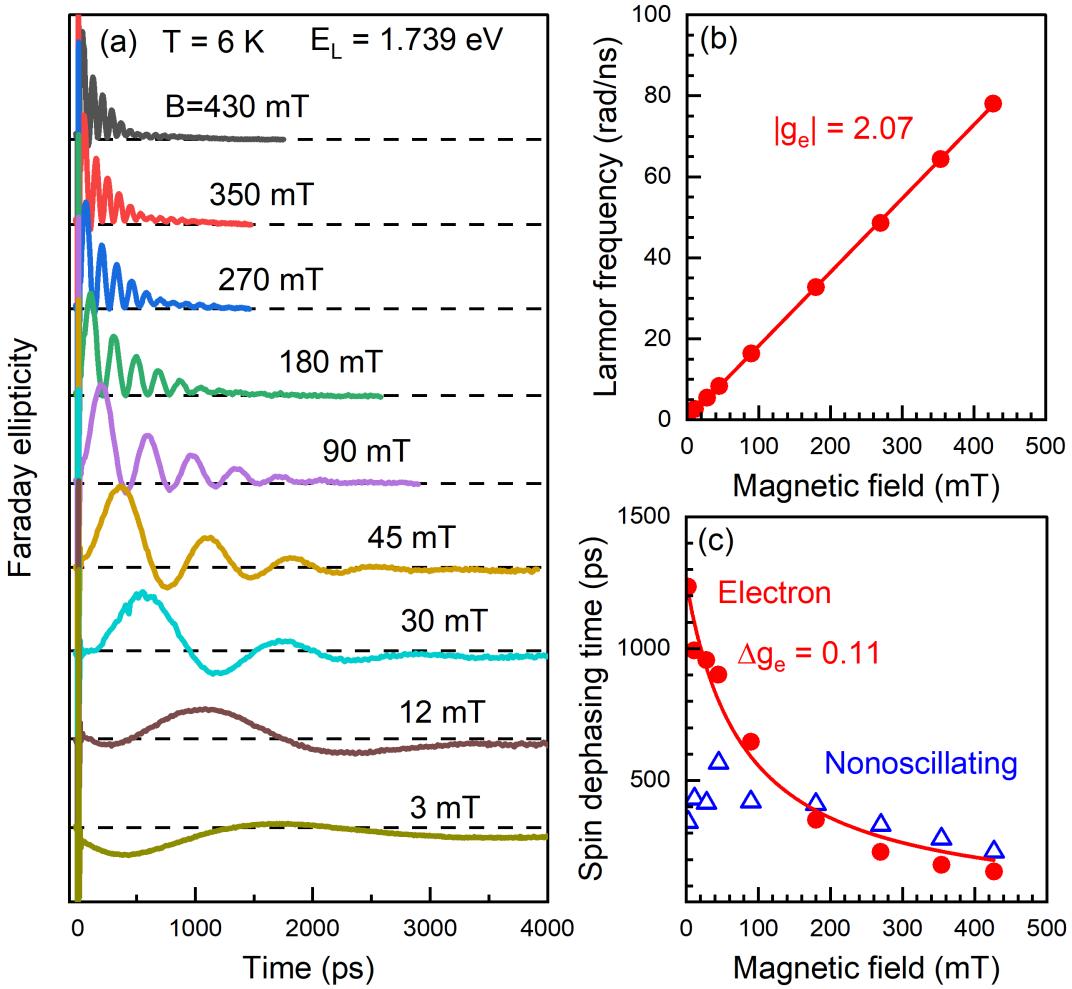


Рис. 3.9: Когерентная спиновая динамика электронов в НК CsPbI_3 при $T = 6$ К. (а) Электронная спиновая динамика, измеренная в магнитных полях в геометрии Фойгта величиной от 3 до 430 мТл. (б) Зависимость частоты лармировской прецессии электронов от магнитного поля. Красная линия — аппроксимация уравнением (1.9) с $|g_e| = 2.07$. (с) Зависимость времени спиновой дефазировки для электронной (красные кружки) и неосциллирующей (синие треугольники) компонент от магнитного поля. Красная линия — аппроксимация уравнением (1.10) с $\Delta g_e = 0.11$ и $T_{2,e}^*(0) = 1250$ пс.

более 4 нс, что значительно превышает время рекомбинации экситонов, составляющее 500 пс, измеренное методом ФЛ с временным разрешением (см. Главу 6). Это свидетельствует о том, что наблюдаемый спиновый сигнал соответствует резидентными носителями заряда (электронам и/или дыркам), время жизни спина которых не ограничено рекомбинацией. Этот результат типичен для НК на основе свинцово-галоидных перовскитов [19, 21]. Механизм генерации спиновой когерентности резидентных носителей в однократно заряженных

НК, обсуждаемый в этих работах, аналогичен механизму, рассмотренному для однократно заряженных квантовых точек (In,Ga)As/GaAs [91].

Изображенные на рисунке 3.9(а) динамики во внешнем магнитном поле имеют прецессирующую компоненту с частотой, которая увеличивается с ростом магнитного поля. Можно заметить, что амплитуда колебаний несимметрична относительно нулевого уровня, показанного пунктирными линиями, что свидетельствует о наличии дополнительной неосциллирующей компоненты в динамике. Мы аппроксимируем динамику следующей функцией:

$$S_z(t) \propto S_{0,e} \cos(\omega_L t) \exp\left(-\frac{t}{T_{2,e}^*}\right) + S_{no} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{no}}\right). \quad (3.4)$$

Здесь $S_{0,e}$ — начальная фотоиндукционная спиновая поляризация электронов, $T_{2,e}^*$ — время спиновой дефазировки электронов, характеризующее затухание осциллирующей компоненты, S_{no} — начальная спиновая поляризация, соответствующая неосциллирующей компоненте, а τ_{no} — время затухания неосциллирующей компоненты. Последнее выражение аналогично уравнению (3.3) с добавлением неосциллирующей компоненты. Частота прецессии Лармора ω_L определяется g -фактором Ланде и линейно зависит от магнитного поля B согласно уравнению (1.9). Подгонка экспериментальной динамики с помощью уравнения (3.4) позволяет нам измерить частоту прецессии Лармора, g -фактор, время спиновой дефазировки $T_{2,e}^*$ и время затухания неосциллирующей компоненты.

На рисунке 3.9(б) представлена зависимость частоты ларморовской прецессии от магнитного поля. Согласно уравнению (1.9), наклон этой линейной зависимости соответствует $|g_e| = 2.07$. Как будет показано в следующей главе, это значение соответствует g -фактору электронов в НК CsPbI₃ и является положительным. Это позволяет отнести осциллирующую составляющую к когерентной спиновой прецессии резидентных электронов. Важно отметить, что несмотря на то, что в данных измерениях наблюдается только электронная спи-

новая прецессия, дырочная спиновая прецессия может также наблюдаться в НК CsPbI_3 , что будет показано ниже.

Зависимость времени спиновой дефазировки электронов ($T_{2,e}^*$) от магнитного поля представлена на рисунке 3.9(с). Время $T_{2,e}^*$ уменьшается от 1250 до 160 пс с ростом магнитного поля от 3 до 430 мТл. Такое поведение типично для неоднородных спиновых ансамблей с конечной шириной разброса g -факторов Δg_e и описывается уравнением (1.10). Аппроксимация экспериментальных данных этим уравнением даёт для электронов $\Delta g_e = 0.11$ (относительная ширина разброса $\Delta g_e/g_e = 5\%$).

Синие треугольники на рисунке 3.9(с) показывают зависимость времени затухания τ_{no} от магнитного поля. Оно медленно уменьшается с магнитным полем от примерно 500 пс при 3 мТл до 230 пс при 430 мТл. Неосцилирующая компонента может соответствовать спиновой динамике дырок, которые имеют g -фактор, близкий к нулю для этого размера НК (будет показано в следующей главе). Другим возможным источником неосцилирующей компоненты может быть затухание оптического выстраивания экситонов, вызванного анизотропией обменного взаимодействия в НК CsPbI_3 . Эта анизотропия приводит к снятию вырождения с триплетного состояния светлого экситона. Такое расщепление позволяет получить квантовые биения на этих уровнях, а также сильный эффект оптического выстраивания в НК. Подробнее данные эффекты будут представлены в Главе 6.

Чтобы проверить, зависит ли электронная спиновая динамика от спектральной ширины лазерного импульса, мы провели измерения методом накачка-зондирование с детектированием ФЭ, используя фемтосекундные лазерные импульсы (продолжительность 150 фс) со спектральной шириной около 20 мэВ, что является обычным для лазерных систем с синхронизацией мод, используемых в измерениях с временным разрешением. Для этого эксперимента мы установили центральную энергию фотона лазерного излучения, равной $E_L = 1.759$ эВ. Полученные в различных магнитных полях электронные спи-

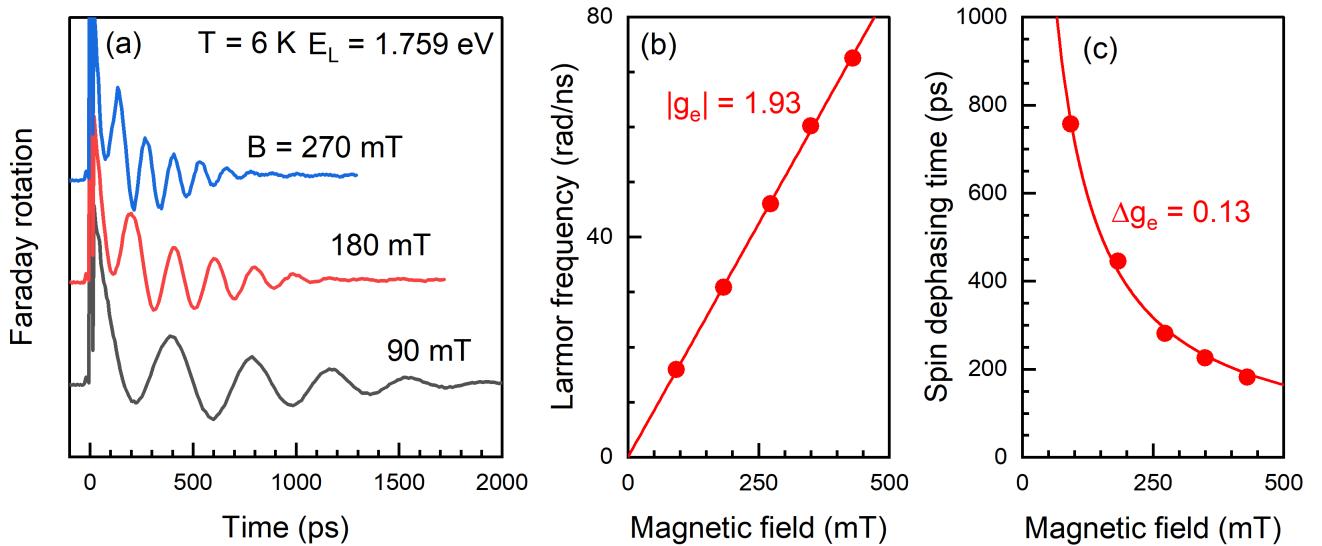


Рис. 3.10: Динамика электронного спина в НК CsPbI_3 , измеренная с помощью фемтосекундных лазерных импульсов. (а) Спиновые динамики, измеренные в различных магнитных полях в геометрии Фойгта. (б) Зависимость частоты ларморовской прецессии от магнитного поля. Сплошная красная линия показывает аппроксимацию уравнением (1.9) с $|g_e| = 1.93$. (с) Зависимости времени дефазировки спина от магнитного поля. Красная линия соответствует аппроксимации уравнением (1.10) с $\Delta g_e = 0.13$.

новые динамики показаны на рисунке 3.10(а). Частота осцилляций в сигнале линейно увеличивается с магнитным полем (рисунок 3.10(б)), что соответствует электронному g -фактору $|g_e| = 1.93$. Получившийся электронный g -фактор несколько меньше измеренного при помощи пикосекундных лазерных импульсов. Это связано с тем, что в эксперименте с фемтосекундными импульсами мы использовали немного большую энергию лазера. Таким образом, был выбран ансамбль с большей энергией размерного квантования и меньшим размером НК [107].

Время спиновой дефазировки $T_{2,e}^*$ и его зависимость от магнитного поля аналогичны тому, что мы наблюдали в экспериментах с пикосекундными лазерными импульсами, сравните рисунки 3.10(с) и 3.9(с). Интересно то, что разброс электронного g -фактора $\Delta g_e = 0.13$, оцененный из зависимости $T_{2,e}^*$ от магнитного поля для фемтосекундных импульсов, лишь немного больше, чем $\Delta g_e = 0.11$ для пикосекундных импульсов. Это свидетельствует о том, что Δg_e

определяется не спектральной зависимостью $g_e(E)$ (зависимостью g -фактора от размера НК). Наиболее вероятно, что разброс g -фактора определяется вариацией формы и случайной ориентацией НК.

3.6 Заключение по данной главе

В данной главе экспериментально исследована когерентная спиновая динамика в коллоидных НК и в НК в стеклянной матрице. Полученные результаты оказались слабо зависящими от метода синтеза. А именно: в НК одинакового состава и при одинаковой энергии фотона лазерного излучения получаются близкие значения g -факторов, в обоих системах может наблюдаться как электронная, так и дырочная спиновая динамика, времена спиновой дефазировки находятся в субнаносекундном диапазоне, наблюдается сильное изменение g -фактора с температурой. Отдельно хочется отметить, что дырочная спиновая когерентность в НК с бромом наблюдается даже при комнатной температуре, что свидетельствует о подавлении основных механизмов релаксации по сравнению с объёмными кристаллами.

Однако, важно отметить, что несколько результатов требуют дальнейшего изучения и будут обсуждаться в следующих главах. Полученные значения g -факторов далеки от значений для объёмных материалов. Также g -фактор показывает сильную зависимость от температуры. В НК CsPbBr_3 была обнаружена спиновая прецессия в нулевом магнитном поле, соответствующая расщеплению 4 мкэВ.

Глава 4. *g*-фактор Ланде в нанокристаллах свинцово-галоидных перовскитов

4.1 Введение

В Главе 3 было показано, что метод накачка-зондирование с измерением фарадеевского вращения (ФВ) или фарадеевской эллиптичности (ФЭ) является мощным инструментом для измерения *g*-факторов носителей заряда (электронов и дырок) в НК свинцово-галоидных перовскитов. Было показано, что в НК *g*-фактор сильно отличается от значений, которые были получены для объёмных материалов. Это верно как для криогенных температур, так и для комнатной температуры. Поэтому в этой главе мы подробно изучаем зависимость *g*-фактора от размера НК и от температуры. Основные результаты в этой главе получены для НК CsPbI_3 . В последнем разделе делается сравнение с аналогичными данными для НК CsPbBr_3 .

4.2 Зависимость *g*-фактора от размера в нанокристаллах CsPbI_3

В данном разделе экспериментально исследуется набор НК CsPbI_3 в матрице из фторфосфатного стекла. А именно, исследуются шесть образцов с различными размерами НК, охватывающими диапазон 4 – 16 нм. Они обозначены как образцы #1, #2, #3, #4, #5 и #6, причем размер НК уменьшается с увеличением номера образца. Размер НК был определён из положения экситонного резонанса в НК. Размер НК в образцах #1, #2 и #3 был также измерен методом электронной микроскопии [28]. Образцы демонстрируют неоднородное уширение оптических свойств, обусловленное значительным разбросом размеров НК

в пределах одного образца. Поэтому в нашем исследовании мы опираемся на энергию экситонного резонанса как характеристику энергии размерного квантования. В исследованном наборе НК энергия экситонного перехода лежит в диапазоне 1.69 – 2.25 эВ. Подробную информацию об оптических свойствах этих образцов можно найти в работах [28, 108, 107].

На рисунке 4.1 показаны спектры ФЛ, измеренные при температуре $T = 6$ К для всех исследуемых образцов. Линии ФЛ имеют типичную полуширину на полувысоте около 200 мэВ. В данной главе в экспериментах накачка-зондирование мы детектируем ФЭ, чтобы избежать сложной спектральной зависимости сигнала. В измерении динамики ФЭ используемый лазер перестраивается спектрально, что позволяет возбуждать НК с определенной энергией экситонного перехода, соответствующей определенному размеру НК. Для этого используются спектрально узкие лазерные импульсы шириной 1 мэВ и длительностью 1.5 пс. Соответствующая спектральная зависимость амплитуды сигнала ФЭ для каждого образца показана символами на рисунке 4.1.

Эксперименты по изучению спиновой динамики в данном разделе проводились при температуре $T = 6$ К и в магнитных полях B до 430 мТл, приложенных в геометрии Фойгта, т.е. перпендикулярно волновому вектору света.

Динамики ФЭ, измеренные во всех исследуемых образцах в магнитном поле $B = 430$ мТл, представлены на рисунке 4.2(а). Наблюдаются выраженные осцилляции сигнала, обусловленные спиновой прецессией носителей заряда вокруг внешнего магнитного поля. Частота ларморовской прецессии, ω_L , определяется g -фактором и увеличивается с магнитным полем B согласно уравнению (1.10). Затухание осцилляций описывается временем спиновой дефазировки T_2^* , которое при низких температурах в основном отражает неоднородное уширение спектра частот ларморовской прецессии, обусловленное разбросом g -факторов, Δg (см. исследование НК CsPbI₃ в Главе 3). При слабых магнитных полях вплоть до нулевого значения сверхтонкое взаимодействие носителей с флукутациями ядерного спина также участвует в спиновой дефазировке (см.

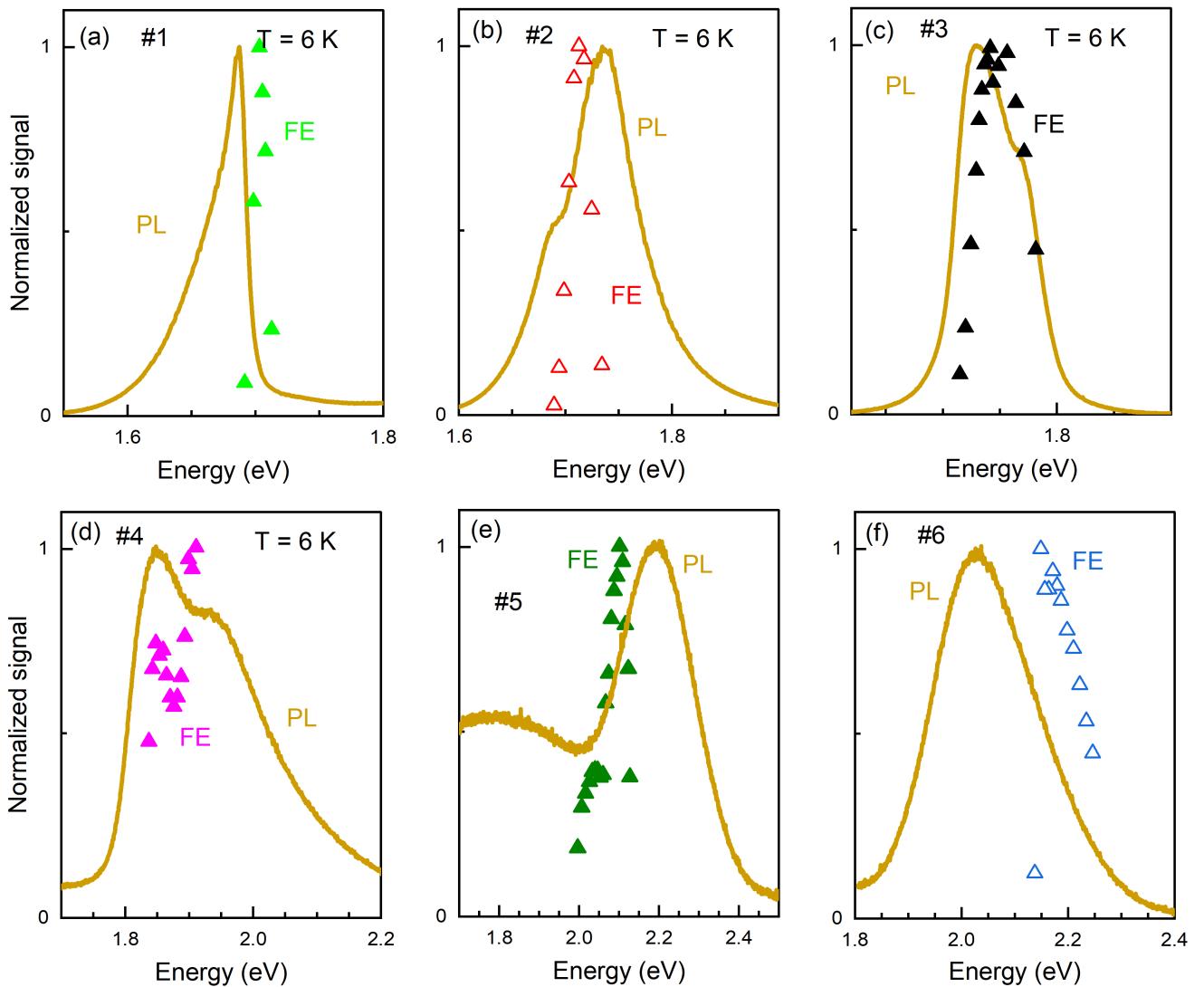


Рис. 4.1: Спектральные зависимости интенсивности ФЛ (жёлтая линия) и амплитуды фарадеевской эллиптичности (символы) в НК CsPbI₃ (образцы #1 — #6), измеренные при температуре 6 К.

Главу 5).

На рисунке 4.2(а) видно, что спиновая динамика в образцах #1 — #4 имеет две осциллирующие компоненты. Для их идентификации и извлечения их параметров мы аппроксимируем динамику уравнением (3.1). Пример аппроксимации данной функцией показан точками на рисунке 4.2(б) для образца #4. Там же приведены отдельные компоненты спиновой динамики, соответствующие электронам и дыркам. g -факторы электронов и дырок в объёмном кристалле CsPbI₃ сильно отличается друг от друга (см. работу [26] и Главу 1). Таким образом, осцилляции с большей ($\omega_{L,e} = 58.5$ рад/нс) и меньшей

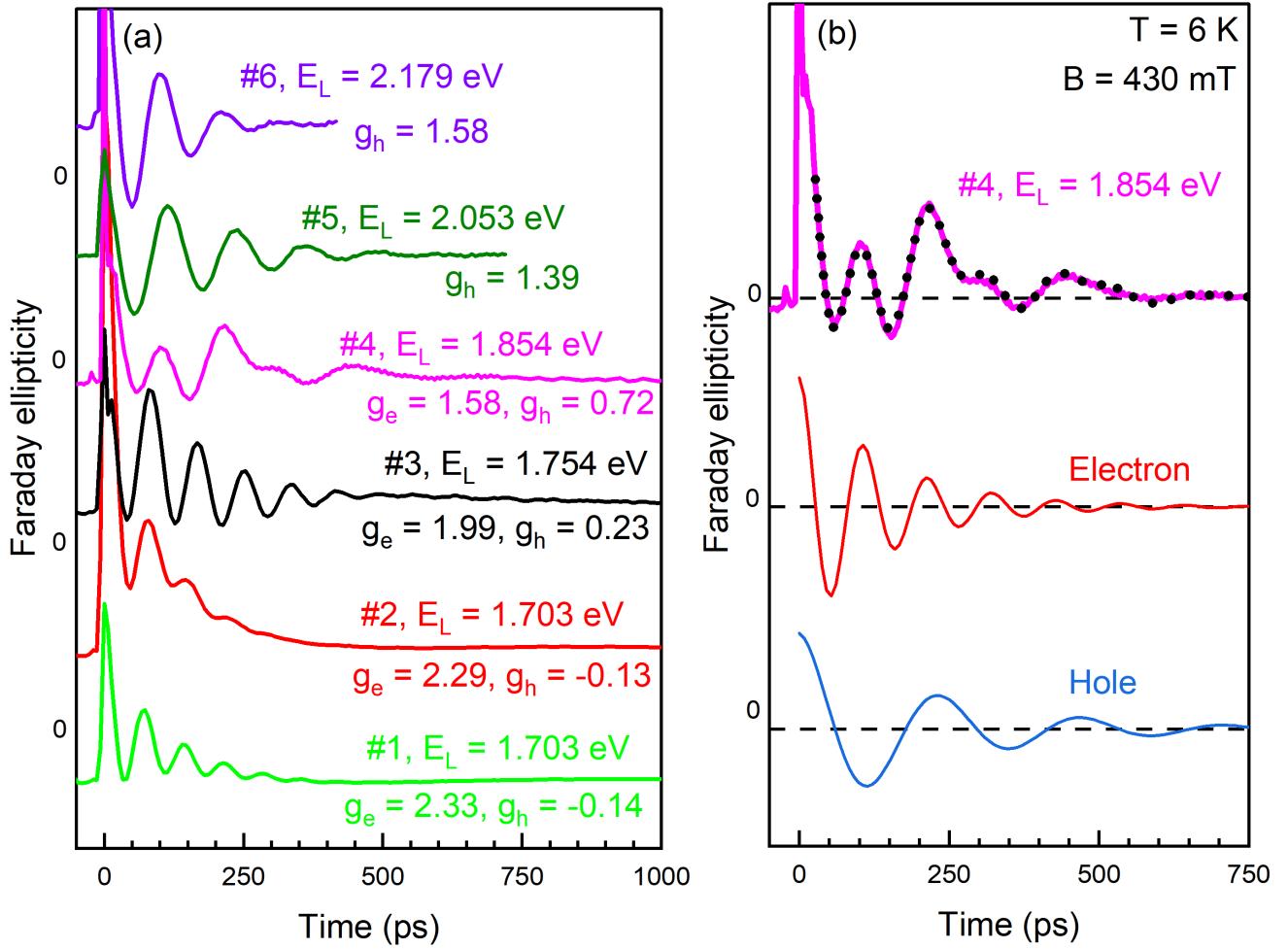


Рис. 4.2: (а) Спиновая динамика в НК CsPbI_3 (образцы #1 – #6), измеренная в магнитном поле, равном 430 мТл. (б) Верхняя кривая показывает динамику $\Phi\mathcal{E}$ в образце #4. Чёрная пунктирная линия соответствует аппроксимации динамики уравнением (3.1). Два нижних графика показывают компоненты спиновой динамики, соответствующие электрону (красная линия, $|g_e| = 1.58$ и $T_{2,e}^* = 150$ пс) и дырке (синяя линия, $|g_h| = 0.72$ и $T_{2,h}^* = 220$ пс).

($\omega_{L,h} = 26.5$ рад/нс) ларморовскими частотами соответствуют электронной и дырочной спиновой прецессии, соответственно. Полученные времена спиновой дефазировки при $B = 430$ мТл составляют $T_{2,e}^* = 150$ пс и $T_{2,h}^* = 220$ пс. Аналогичная ситуация наблюдается и для образцов #1 – #3, где также наблюдаются и электронная, и дырочная спиновые прецессии. В образцах #1 и #2 с шириной запрещенной зоной близкой к объёмному кристаллу полученные значения g -факторов близки к тем, что ожидаются для объёма. Это подтверждает сделанное выше соответствие между g -факторами и типами носителей. отметим,

что описываемый здесь образец №3 точно такой же, как и изученный в разделе 3.5. Там наблюдалась только электронная спиновая прецессия. Здесь же для него показаны сигналы от электронов и дырок одновременно, что свидетельствует о наличии процессов перезарядки в данных НК. Для образцов №5 и №6 в сигнале видна только одна осциллирующая компонента, которую мы относим к дыркам на основе зависимости g -фактор от энергии экситонного перехода (будет представлена ниже).

Для всех образцов была измерена зависимость спиновой динамики от магнитного поля. Пример такой зависимости для образца №4 при энергии фотона лазерного излучения 1.911 эВ показан на рисунке 4.3(а). В нулевом магнитном поле затухание сигнала близко к одноэкспоненциальному с характерным временем 230 пс. С увеличением магнитного поля появляются осцилляции сигнала на частоте Лармора. Зависимости частот лармировской прецессии от магнитного поля показаны на рисунке 4.3(б). Как и ожидается, они линейно увеличиваются с ростом магнитного поля и пересекают вертикальную ось в точке (0;0). Это подтверждает, что наблюдаемые сигналы исходят от резидентных носителей, т.е. от НК, заряженных либо электронами, либо дырками [19], а не от экситонов. В случае экситона обменное взаимодействие электрона и дырки приведет к спиновым биениям даже в нулевом магнитном поле (будет обсуждаться в Главе 6). В Главе 3 было показано, что резидентные носители (электроны и дырки) в НК появляются в результате процессов фотозарядки. При этом часть НК остаются нейтральными. Согласно уравнению (1.9), наклоны зависимостей частот Лармора от магнитного поля на рисунке 4.3(б) соответствуют абсолютным значениям g -факторов электрона и дырки: $|g_e| = 1.41$ и $|g_h| = 0.91$. Далее будет показано, что эти g -факторы положительны.

Зависимости времени спиновой дефазировки электронов ($T_{2,e}^*$) и дырок ($T_{2,h}^*$) от магнитного поля показаны на рисунке 4.3(с). Время спиновой дефазировки $T_{2,h}^*$ практически не зависит от магнитного поля, составляя около 260 пс, тогда как $T_{2,e}^*$ уменьшается от 280 пс до 90 пс с ростом магнитного поля от

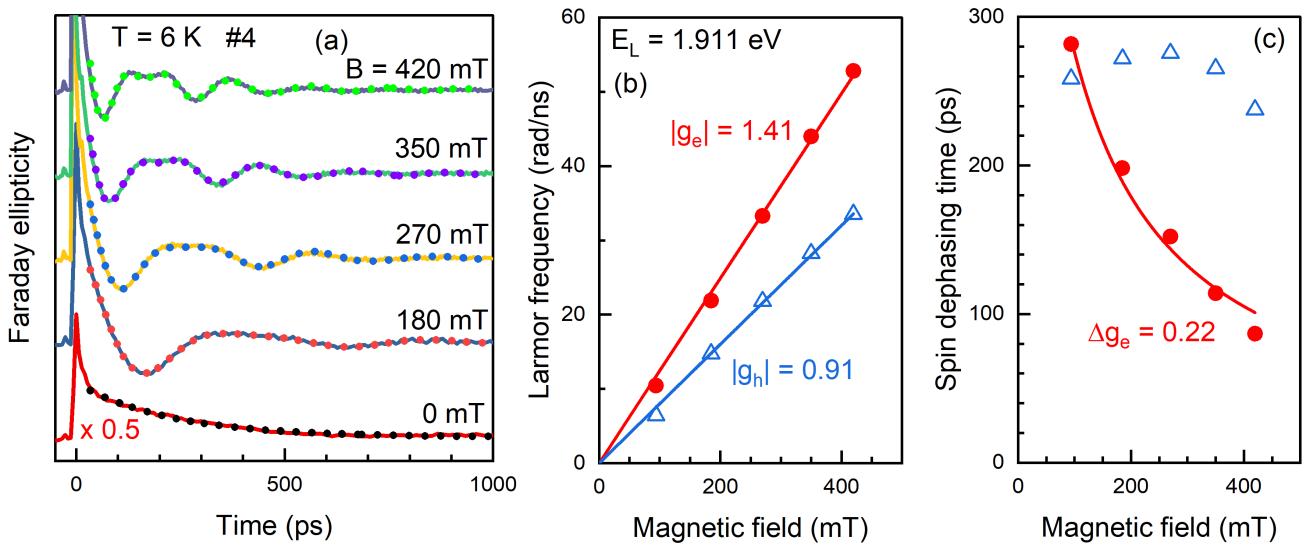


Рис. 4.3: Зависимость спиновой динамики в НК CsPbI_3 в образце #4 от магнитного поля, измеренная при $E_L = 1.911$ эВ. (а) Динамики ФЭ в различных магнитных полях в геометрии Фойгта. Пунктирные линии показывают аппроксимацию экспериментальных данных уравнением (3.1). (б) Зависимости частот лармировской прецессии электронов (красные точки) и дырок (синие треугольники) от магнитного поля. Линиями показаны линейные аппроксимации уравнением (1.9). (с) Зависимости времени спиновой дефазировки электронов (красные точки) и дырок (синие треугольники) от магнитного поля T_2^* . Красная линия показывает аппроксимацию уравнением (1.10).

90 мТл до 420 мТл. Как обсуждалось ранее, такое поведение вызвано неоднородностью спинового ансамбля с конечной шириной разброса g -факторов Δg и может быть описано выражением (1.10). Подгонка экспериментальных данных с помощью уравнения (1.10) даёт $\Delta g_e = 0.22$ для электронов (относительный разброс составляет $\Delta g_e/g_e = 16\%$). В Главе 3 было приведено значение $\Delta g_e = 0.11$ для электронов в образце #3 (см. раздел 3.5).

Для изучения зависимости спиновой динамики от размера НК можно исследовать образцы с разным средним размером НК в нём, а также можно измерять зависимость спиновой динамики от энергии лазера, выбирая тем самым подансамбль НК с соответствующим размером НК. Это особенно удобно если образцы имеют широкий разброс по размерам, как в нашем случае. Таким образом, далее для изучения зависимости g -фактора от размера мы будем измерять его спектральные зависимости в различных образцах. Соответствующую энергию

гию фотона лазерного излучения будем использовать как меру размера НК.

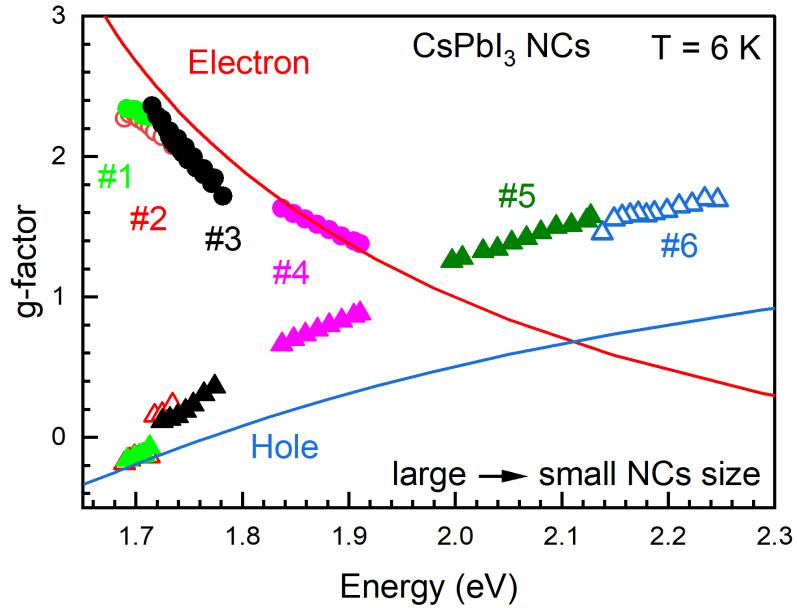


Рис. 4.4: Спектральные зависимости g -факторов электронов (кружки) и дырок (треугольники) в НК CsPbI_3 в стекле: образцы #1 (светло-зелёные символы), #2 (красные), #3 (чёрные), #4 (розовые), #5 (тёмно-зелёные) и #6 (синие). Сплошные линии — расчёты для НК CsPbI_3 из работы [28].

Спектральные зависимости g -факторов электронов и дырок для исследованных образцов НК CsPbI_3 показаны на рисунке 4.4 символами. Сплошные линии соответствуют расчётом в приближении сильной связи [28]. g -факторы электронов измерены для образцов #1 — #4. Они уменьшаются от +2.3 до +1.4 с ростом энергии от 1.69 эВ до 1.91 эВ. Эта зависимость хорошо соответствует предсказаниям теории, показанным красной линией. Наблюданная сильная перенормировка электронного g -фактора обусловлена смешиванием состояний из нижней подзоны зоны проводимости с состояниями из подзон лёгких и тяжелых электронов при увеличении энергии размерного квантования.

Для дырочного g -фактора ситуация несколько сложнее. Он изменяется от -0.19 до +1.69 при увеличении энергии фотона лазерного импульса от 1.69 эВ до 2.25 эВ. Перенормировка g -фактора гораздо сильнее, чем предсказывает модель, показанная синей линией на рисунке 4.4. Разница между экспериментальными и теоретическими g -факторами достигает 0.8 для самых маленьких НК. Фактически, модельные рассуждения, представленные в работе [28], приводят

к выводу о довольно слабом влиянии размерного квантования на g -фактор дырок, а синяя линия на рисунке 4.4 близка к зависимости g_h от ширины запрещённой зоны в объёмных кристаллах, см. работу [26] и рисунок 1.6.

Наиболее вероятной причиной расхождения является смешивание верхней валентной зоны с зонами, лежащими примерно на 1.5 эВ ниже потолка валентной зоны [47]. Это смешивание недооценивается в расчётах методом сильной связи. Такие расчёты позволяют описать верхнюю валентную и три нижние электронные подзоны с точностью до мэВ [47]. Однако для корректного расчёта нижних подзон в валентной зоне требуются более сложные вычисления [109]. Для выяснения того, является ли это причиной расхождения между теорией и экспериментом, необходим дополнительный теоретический анализ.

Отдельно стоит напомнить, что из динамики ФВ или ФЭ нельзя напрямую узнать знак g -фактора. Экспериментально это можно сделать измеряя эффект динамической ядерной поляризации (DNP). Но ядерная спиновая подсистема очень чувствительна к температуре, и DNP наблюдается только при температурах ниже 2 К [35]. Поэтому в данной работе мы определяем знаки g -факторов аналитически. Известно, что в объёмном кристалле CsPbI_3 $g_e \approx +3$ [26]. В больших НК мы наблюдаем близкое значение 2.4, модуль которого затем монотонно уменьшается с уменьшением НК. Следовательно, во всех представленных в этой главе измерениях выполняется $g_e > 0$. Ситуация для g_h немного сложнее, так как дырочный g -фактор пересекает ноль при энергии лазера $E_L \approx 1.715$ эВ. В объемном кристалле $g_h \approx -0.5$ [26]. В представленных экспериментах модуль $|g_h|$ сначала уменьшается почти до нуля при $E_L \approx 1.715$ эВ, а затем начинает возрастать. Из этого можно сделать вывод, что при $E_L < 1.715$ эВ $g_h < 0$ и при $E_L > 1.715$ эВ $g_h > 0$.

Интересно проанализировать спектральную зависимость g -фактора светлого экситона, который складывается из g -факторов электрона и дырки. В НК свинцово-галоидных перовскитов g -фактор светлого экситона определяется выражением $g_{\text{BX}} = g_e + g_h$. Спектральная зависимость g_{BX} построена на рисун-

ке 4.5, используя экспериментальные данные с рисунка 4.4. Для образцов #5 и #6, для которых экспериментальные результаты для g_e отсутствуют, были взяты вычисленные в работе [28] значения, которые показаны красной линией на рисунке 4.4. Удивительно, что $g_{\text{вх}}$ практически не зависит от энергии во всем диапазоне 1.69 – 2.25 эВ, составляя $g_{\text{вх}} \approx +2.2$ (рисунок 4.5). Отметим, что в объемных кристаллах свинцово-галоидных перовскитов с различным составом g -фактор светлых экситонов также слабо зависит от ширины запрещённой зоны, оставаясь в диапазоне от +2.3 до +2.7 при изменении ширины запрещенной зоны от 1.5 до 3.2 эВ [27]. Недавно было сообщено о значении g -фактора экситона $|g_{\text{вх}}| = 2.29$ для НК CsPbI_3 , выращенных в растворе [110]. Это значение было измерено при $T = 200$ К для НК размером около 7.2 нм (при энергии 1.812 эВ) по спиновым биениям экситонов в динамике дифференциального поглощения с временным и поляризационным разрешениями. Это значение очень хорошо согласуется с нашими результатами для НК CsPbI_3 в стекле, представленными на рисунке 4.5.

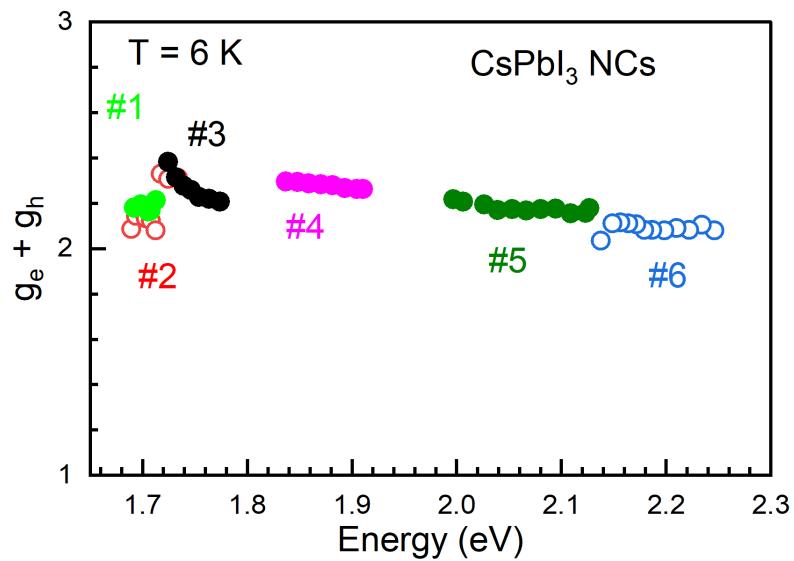


Рис. 4.5: Спектральная зависимость g -фактора светлого экситона в НК CsPbI_3 , рассчитанная из g -факторов электрона и дырки как $g_{\text{вх}} = g_e + g_h$. Для образцов #1–#4 взяты экспериментальные значения g_e и g_h . Для образцов #5 и #6 были взяты экспериментальные значения g_h и теоретические значения g_e из работы [28].

4.3 Температурная зависимость g -фактора в нанокристаллах CsPbI_3

В разделе 4.2 мы установили, как g -фактор электронов и дырок в НК CsPbI_3 зависит от размера НК. Теперь можно подробнее обсудить температурную зависимость g -факторов в образцах #1, #2 и #3. Напомним, что в Главе 3 мы наблюдали довольно сильную перенормировку g -фактора с температурой от примерно 1.3 при криогенных температурах до 1.7 до при комнатной в НК CsPbBr_3 (как коллоидных, так и в стеклянной матрице).

Мы измерили спиновую динамику при различных температурах, чтобы получить температурные зависимости спиновых параметров в НК CsPbI_3 . Важно, что с изменением температуры изменяется также ширина запрещённой зоны в НК, и необходимо соответствующим образом подстраивать энергию лазера, чтобы измерять НК одинакового размера при различных температурах. Это затруднительно для сильно неоднородных образцов, таких как образец #3. Поэтому сначала рассмотрим основные температурные зависимости для наиболее однородного образца #1. Далее будут приведены полные спектральные зависимости при различных температурах для образца #3.

На рисунках 4.6(а) и 4.6(б) показана спиновая динамика в образце #1, измеренная при различных температурах. Энергия фотона лазерного излучения подстраивается под максимум амплитуды $\Phi\mathcal{E}$ для каждой температуры. Использованные энергии показаны на рисунке 4.6(г) для каждой температуры. При $T \leq 15$ К динамика $\Phi\mathcal{E}$ состоит из электронной, дырочной и неосциллирующей компонент. Амплитуда S_{no} неосциллирующей компоненты уменьшается с температурой, и при $T \geq 55$ К она не обнаруживается, в то время как выраженные электронные спиновые осцилляции наблюдаются вплоть до $T = 90$ К. Дырочные спиновые осцилляции практически исчезают при $T = 25$ К, когда энергия фотона лазерного излучения равна 1.71 эВ. В спектральной зависи-

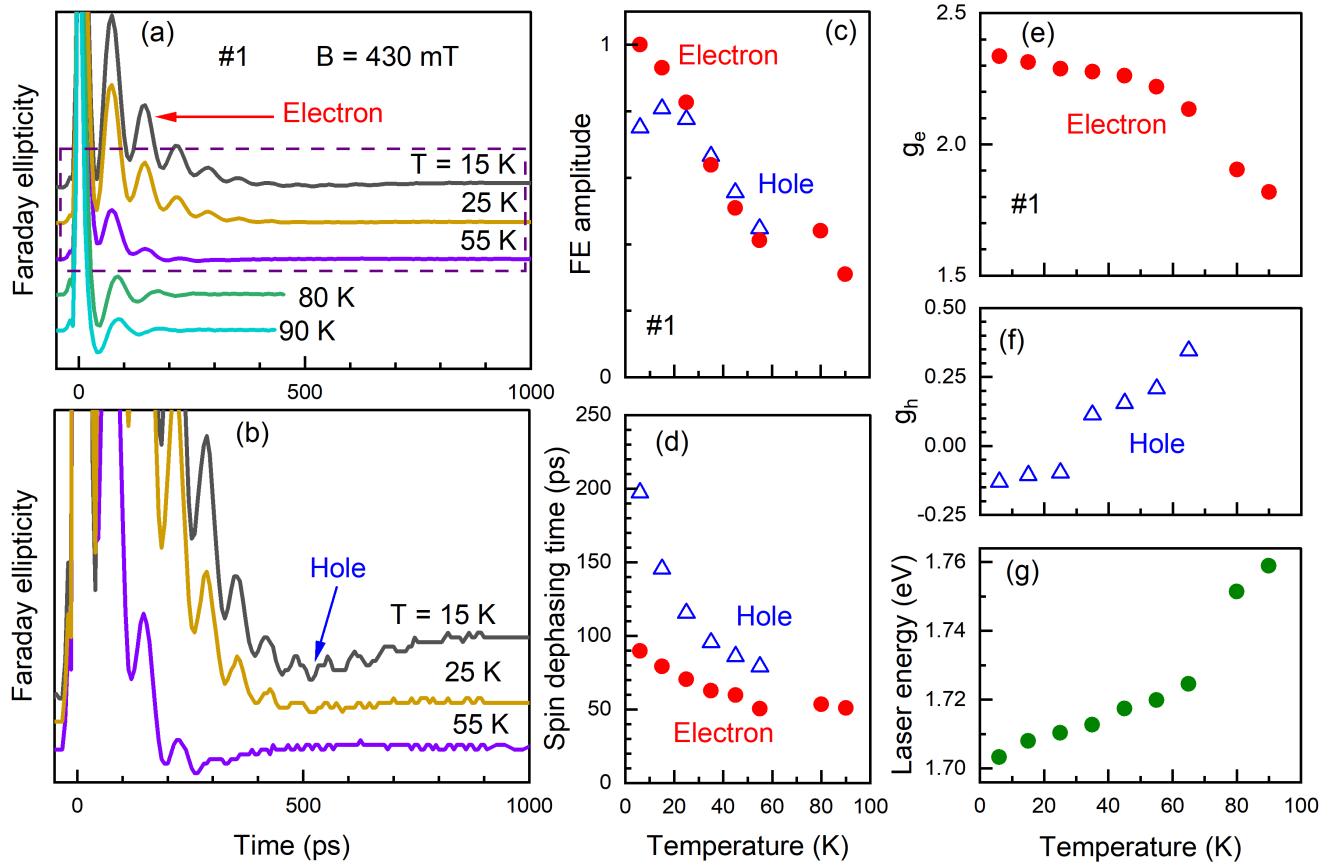


Рис. 4.6: Температурная зависимость спиновой динамики в образце #1 при $B = 430$ мТл. (а) Динамики ФЭ при различных температурах от 15 до 90 К. (б) Динамики с панели (а) при температурах 15 К, 25 К и 55 К, показанные в увеличенном масштабе, чтобы подчеркнуть спиновую прецессию дырок. (с) Температурная зависимость амплитуды сигнала ФЭ электронов (красные точки) и дырок (синие треугольники). (д) Температурная зависимость времени спиновой дефазировки электронов и дырок. Температурные зависимости g -факторов электронов (е) и дырок (ф) и соответствующих энергий фотонов лазерного излучения (г).

сти g -фактора было показано (рисунок 4.4), что g -фактор дырки пересекает ноль вблизи этой энергии. При дальнейшем повышении температуры спиновые осцилляции дырок снова становятся заметными и наблюдаются до 65 К. Отметим, что на другом участке этого образца #1 электронная спиновая прецессия наблюдается до 120 К, см. приложение к работе [108].

Температурные зависимости амплитуд осцилляций сигнала ФЭ и времен спиновой дефазировки, оцененные путем аппроксимации спиновой динамики с помощью уравнения (3.1), представлены на рисунках 4.6(с) и 4.6(д), соот-

ветственно. Амплитуды ФЭ электронов и дырок близки друг к другу во всем температурном диапазоне и уменьшаются с ростом температуры. Время спиновой дефазировки электронов сокращается с 90 пс при $T = 6$ К до 50 пс при 90 К. Время спиновой дефазировки дырок сокращается с 200 пс при $T = 6$ К до 80 пс при 55 К. Мы предполагаем, что сокращение времен спиновой дефазировки обусловлено ускорением спиновой релаксации и декогеренции носителей посредством их взаимодействия с фононами при повышенных температурах.

Температурные зависимости g -факторов электронов и дырок представлены на рисунках 4.6(е) и 4.6(ф). Они измерены в максимуме амплитуды ФЭ, которая в образце #1 смещается от 1.703 эВ при 6 К до 1.759 эВ при 90 К, см. рисунок 4.6(г). g -фактор электронов уменьшается с температурой от +2.34 до +1.82. g -фактор дырок равен -0.14 при $T = 6$ К, пересекает ноль примерно при 30 К ($E_L \approx 1.710$ эВ), и достигает +0.34 при 65 К ($E_L = 1.725$ эВ). Такое поведение соответствует спектральным зависимостям g -факторов, показанных на рисунке 4.4(е). А именно, с ростом энергии, независимо от того, достигается ли это за счёт уменьшения размера НК или температурного сдвига, g -фактор электронов уменьшается, а g -фактор дырок увеличивается.

Для более глубокого понимания механизмов, лежащих в основе температурной зависимости g -факторов носителей заряда, мы измерили спектральные зависимости g -факторов при различных температурах. Эти результаты для образца #3 с наибольшим спектральным уширением показаны на рисунке 4.7(а) для температур 6, 50, 80 и 120 К. Соответствующие спектральные профили амплитуды ФЭ приведены на рисунке 4.7(б). Видно, что общий охватываемый диапазон энергий составляет 1.68 – 1.83 эВ из-за зависимости ширины запрещённой зоны от температуры. Все полученные экспериментальные результаты по g -факторам носителей заряда для трех исследованных образцов и нескольких температур от 6 до 120 К собраны в работе [108]. Они согласуются с выводами, сделанными для образца #1. А именно, g -фактор электронов уменьшается с ростом энергии, в то время как g -фактор дырок увеличивается. При этом при

любой температуре и для любого размера НК g -фактор в НК CsPbI₃ определяется только энергией экситонного (трионного) резонанса. Наиболее ярко это наблюдается для электронов при энергии 1.77 эВ, где для всех исследованных температур $g_e \approx 1.8$.

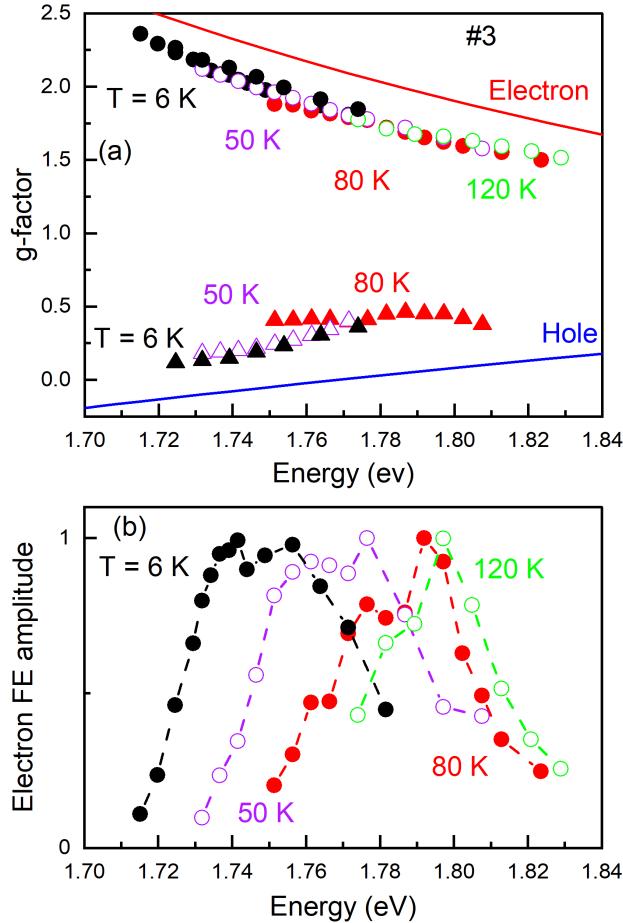


Рис. 4.7: Спектральные и температурные зависимости g -факторов носителей заряда в НК CsPbI₃ (образец #3). (а) Спектральные зависимости g -факторов электронов (точки) и дырок (треугольники), измеренные при температурах 6 К (чёрный), 50 К (фиолетовый), 80 К (красный) и 120 К (зелёный). Сплошные линии показывают зависимость g -фактора от размера НК, рассчитанную для $T = 6$ К в работе [28]. (б) Амплитуды ФЭ электронов при соответствующих энергиях фотона лазерного излучения и температурах.

Проанализируем какие параметры определяют температурную зависимость g -фактора в НК CsPbI₃. Данный анализ будет произведён в большей степени для электронного g -фактора, так как его экспериментальная зависимость от энергии размерного квантования хорошо описывается теорией (см раздел 4.2).

Для моделирования влияния температуры на g -фактор необходимо знать информацию о температурной зависимости параметров зон, ширины запрещенной зоны, дисперсии зон, которая определяет эффективные массы носителей, смешивания зон для локализованных в НК носителей и т.д. Также может вносить свой вклад образование поляронов. В настоящее время соответствующая информация весьма ограничена. Кроме того, понимание деталей зонной структуры кристаллов свинцово-галоидных перовскитов и их НК далеко от завершения. Поэтому невозможно выполнить точные расчёты температурной зависимости g -факторов. Вместо этого возможно провести оценки на основе доступной информации о зонной структуре, подробности которой можно найти в работе [108].

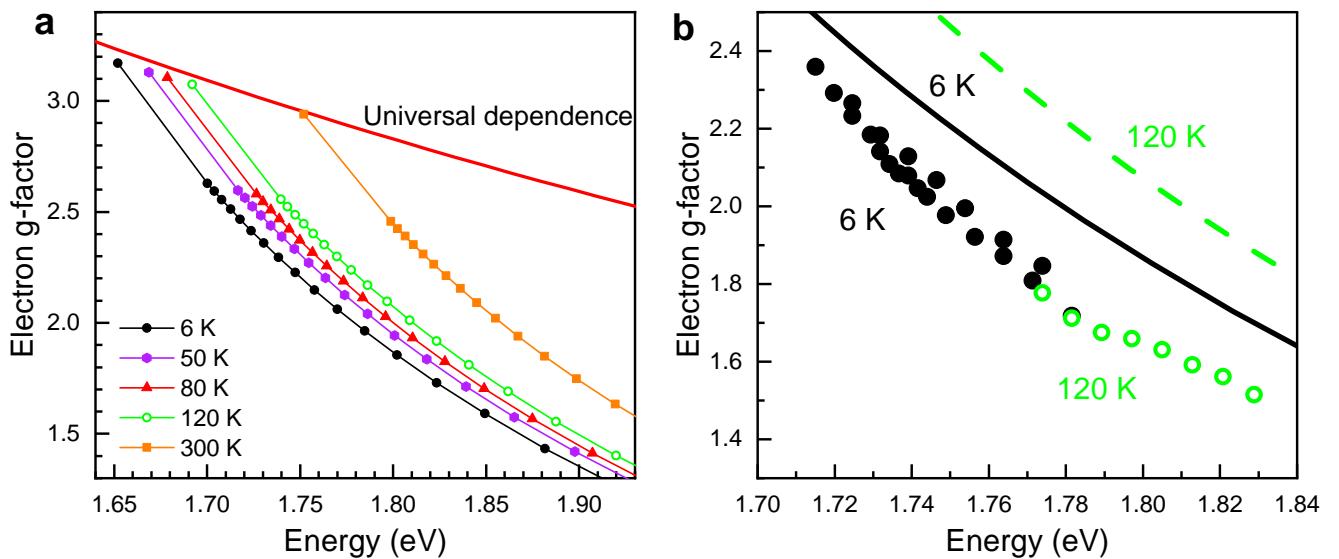


Рис. 4.8: (а) Электронный g -фактор, рассчитанный в модели сильной связи для НК CsPbI_3 при различных температурах. (б) Чёрные и зелёные точки показывают электронные g -факторы, измеренные в образце #3 при температурах 6 К и 120 К, соответственно. Сплошная чёрная и пунктирная зелёная линии показывают g -факторы, рассчитанные в модели сильной связи, см. панель (а). Расчёт был выполнен М.О. Нестоклоном и опубликован в работе [108].

Можно предположить, что при любой температуре g -фактор определяется шириной запрещенной зоны в объёмном кристалле и энергией размерного квантования. Изменение температуры влияет на оба фактора. Изменение ширины запрещённой зоны в объёмном кристалле линейно с температурой [89]. Энергия

размерного квантования изменяется из-за температурного расширения решётки и, следовательно, размера НК, а также из-за температурного изменения эффективной массы носителей заряда. Коэффициент температурного расширения для CsPbI_3 практически не зависит от кристаллической фазы. Температурная зависимость эффективных масс в литературе изучена недостаточно. В простой двухзонной модели эффективная масса электронов и дырок должна увеличиваться с увеличением ширины запрещённой зоны в объёме [89].

Расчёт электронного g -фактора в описанных выше предположениях был проведён М.О. Нестоклоном в работе [108]. Результаты представлены на рисунке 4.8. Для больших НК близких к объёмным изменение температуры приводит к изменению ширины запрещенной зоны, в результате чего g -фактор изменяется согласно универсальной зависимости [26]. Дальнейший учёт размерного квантования показан кривыми для разных температур на рисунке 4.8(а) (кривые показаны как функции энергии оптического перехода). Видно, что наклон данных линий остаётся практически одинаковым. Это означает, что наибольший вклад должен вносить температурный сдвиг ширины запрещенной зоны, а не изменение энергии размерного квантования.

Однако, изложенный выше подход не согласуется с экспериментальными данными. На рисунке 4.8(б) сравнивается расчётное изменение g -фактора с экспериментальными данными для температур 6 К и 120 К. Хорошо заметно, что при $T = 6$ К рассчитанные и экспериментальные данные значительно ближе друг к другу, чем при 120 К. Экспериментальные данные демонстрируют сильную перенормировку g -фактора электрона с температурой (большую, чем ожидалось в теории) и гораздо меньший наклон зависимости g -фактора электрона от энергии оптического перехода в НК при повышении температуры. Подробный анализ представлен в работе [108] и приложении к ней.

4.4 Дырочный g -фактор в нанокристаллах CsPbBr_3

В предыдущих разделах этой главы было определено как g -фактор в НК CsPbI_3 зависит от размера НК и температуры. Теперь мы проверим, воспроизводятся ли основные зависимости в НК CsPbBr_3 . Для этого мы исследовали НК CsPbBr_3 в стеклянной матрице (образцы #1B и #2B). Напомним, что в данных НК наблюдалась только дырочная спиновая динамика (см, раздел 3.3).

По аналогии с разделом 4.2 мерой размера НК служит энергия оптического перехода. На рисунке 4.9 чёрными точками показана зависимость g -фактора от энергии E_L , измеренная при $T = 6$ К. Можно заметить, что g -фактор увеличивается с ростом энергии (уменьшением размера НК). Для наибольшего измеренного размера НК получаем $g_h = 0.85$ при $E_L = 2.36$ эВ. Это значение близко к g -фактору дырок в объемном CsPbBr_3 ($g_{h,\text{bulk}} = 0.75$). Это подтверждает, что мы наблюдаем именно дырочную спиновую прецессию. Далее, измеренный g -фактор в НК CsPbBr_3 увеличивается с ростом энергии вплоть до энергии 2.55 эВ, выше которой он остаётся примерно постоянным. Спиновая динамика наблюдается до $E_L = 2.61$ эВ.

Пунктирные линии на рисунке 4.9 показывают универсальную зависимость g -факторов электронов и дырок от ширины запрещённой зоны в объёмных кристаллах свинцово-галоидных перовскитов [26]. Сплошной линией показан расчёт для дырочного g -фактора в НК CsPbBr_3 [28]. Он показывает, что g -фактор дырок должен медленно увеличиваться с ростом энергии размерного квантования, оставаясь близким к универсальной зависимости для объёмных кристаллов. Приведённые экспериментальные данные сильно отклоняются от модельных предсказаний, также как это было в НК CsPbI_3 , см. рисунок 4.4.

Оранжевыми точками на рисунке 4.9 показана спектральная зависимость дырочного g -фактора в НК CsPbBr_3 в стеклянной матрице. Видно, что при комнатной температуре спиновая динамика наблюдается в немного более узком

диапазоне. Характерные значения g -фактора примерно на 30-50% процентов больше чем при криогенных температурах. Этот тренд согласуется с тем, что мы наблюдали в Главе 3 и в данной главе для НК CsPbI_3 . Однако, в отличие от НК с йодом спектральная область, где наблюдается сигнал не сдвигается с ростом температуры. Этот результат дополнительно подчеркивает вывод из предыдущего раздела, что изменение g -фактора с температурой не объясняется изменением ширины запрещенной зоны.

На рисунке 4.9 мы также сравниваем значения g -фактора дырки, полученные в данном разделе, с данными для коллоидных НК CsPbBr_3 из раздела 3.2 и работ [19, 18, 20, 111]. Данные приведены для температуры $T = 5 \text{ K}$ и комнатной температуры. Видно, что данные для коллоидных НК и НК в стеклянной матрице хорошо согласуются друг с другом.

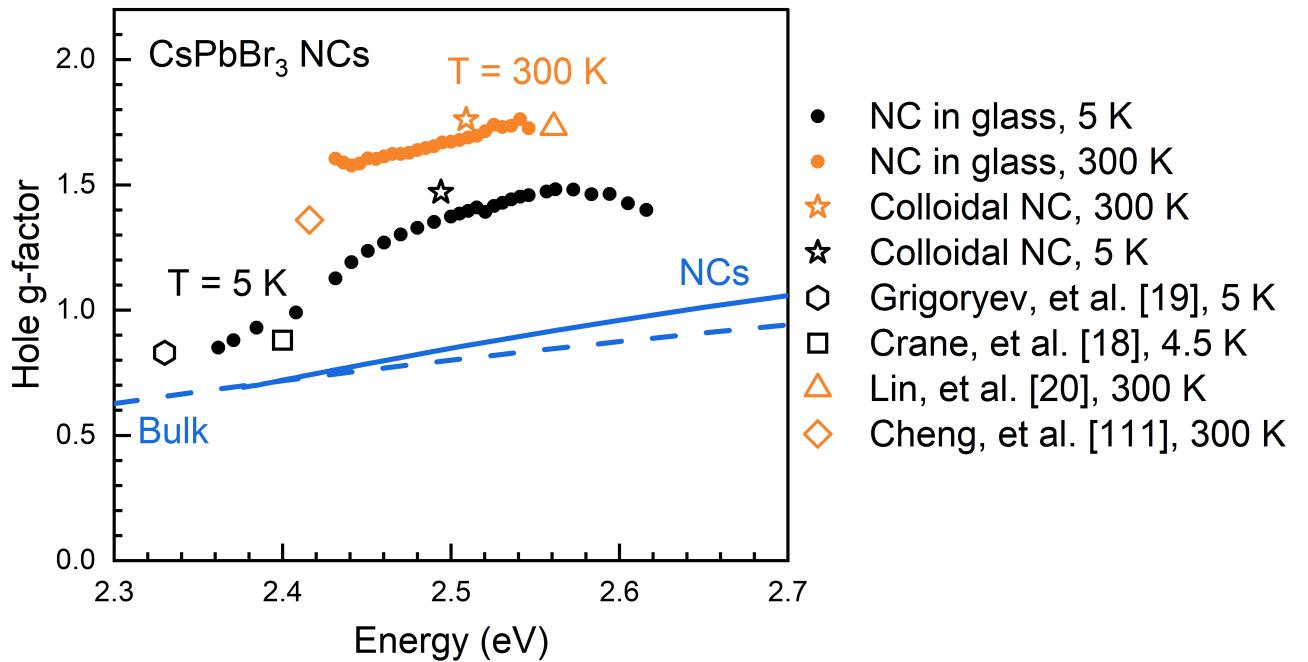


Рис. 4.9: Спектральная зависимость дырочного g -фактора НК CsPbBr_3 в стеклянной матрице (закрашенные точки). Открытые символы соответствуют значениям, полученным для коллоидных НК CsPbBr_3 в разделе 3.2 (звёздочки) и в работах [19, 18, 20, 111]. Чёрные и оранжевые символы показывают данные для $T = 5 \text{ K}$ и комнатной температуры, соответственно.

4.5 Заключение по данной главе

В этой главе мы исследовали зависимость электронного и дырочного g -факторов от энергии оптического перехода в НК свинцово-галоидных перовскитов. Была показана их сильная перенормировка с ростом энергии размерного квантования. g -фактор электрона быстро уменьшается с уменьшением размера НК. Такое поведение количественно и качественно согласуется с модельными предсказаниями и объясняется увеличением смешивания различных состояний внутри зоны проводимости с увеличением энергии размерного квантования. Дырочный g -фактор, наоборот, быстро увеличивается с уменьшением НК, что контрастирует с теорией, которая предсказывает слабую зависимость от размера. Данное расхождение может быть вызвано отсутствием учёта влияния дальних подзон в валентной зоне в существующих расчётах.

Также была исследована температурная зависимость g -фактора в НК перовскитах. Электронный g -фактор уменьшается с температурой, а дырочный наоборот растёт. Показано, что данная перенормировка не объясняется изменением ширины запрещённой зоны. К сожалению, существующих теоретических и экспериментальных данных о зонной структуре в свинцово-галоидных перовскитах недостаточно для описания температурной зависимости g -факторов.

Важным результатом данной главы является то, что полученные значения g -факторов и их спектральные и температурные зависимости одинаковы, как в коллоидных НК, так и в НК в стеклянной матрице. Таким образом, полученные результаты можно использовать для идентификации типа носителя заряда в спиновой динамике в свинцово-галоидных перовскитах.

Глава 5. Взаимодействие носителей заряда с флюктуациями ядерного спина в нанокристаллах свинцово-галоидных перовскитов

5.1 Введение

В Главе 3 было показано, что в НК CsPbBr_3 и $\text{CsPb}(\text{Cl},\text{Br})_3$ наблюдается спиновая прецессия в нулевом магнитном поле, соответствующая зеемановскому расщеплению порядка нескольких мкэВ. В этой главе будет показано, что причиной такого поведения является сверхтонкое взаимодействие с флюктуациями ядерного спина в НК. Данный эффект будет рассмотрен сначала для дырок в валентной зоне в НК CsPbBr_3 , а затем для электронов в зоне проводимости в НК CsPbI_3 .

5.2 Сверхтонкое взаимодействие дырок с флюктуациями ядерного спина в нанокристаллах CsPbBr_3

В этом разделе мы обсуждаем явления в когерентной спиновой динамики дырок в перовскитных НК, обусловленные взаимодействием спинов дырок со сверхтонкими полями ядерных спиновых флюктуаций. Мы применяем здесь теорию, разработанную Меркуловым, Эфросом и Розеном в работе [33], которая рассматривает дефазировку электронных спинов через взаимодействие с ядерными спиновыми флюктуациями в полупроводниковых квантовых точках GaAs. Мы называем её моделью MER. В отличие от полупроводников $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$, где сверхтонкое взаимодействие с ядерными спинами сильно для электронов, в свинцово-галоидных перовскитах оно сильно для дырок в валентной зоне. Поскольку дырки в перовскитных полупроводниках вблизи запрещённой зоны

имеют простую зонную структуру со спином 1/2, модель MER может быть использована без доработки. В работе [35] было показано, что в свинцово-галоидных перовскитах сверхтонкое взаимодействие в валентной зоне определяется взаимодействием дырки с ядрами свинца.

Влияние ядерных спиновых флюктуаций может быть экспериментально выявлено по (как минимум) двум признакам в когерентной спиновой динамике носителей заряда. Первый признак — это спиновая прецессия в нулевом внешнем магнитном поле, обусловленная наличием спинового расщепления в энергетической структуре носителей заряда в сверхтонком ядерном поле. Однако, эта прецессия может быть замаскирована из-за ее большого периода (по сравнению с релаксацией спина, вызванной другими механизмами, или временем жизни носителей). Однако, мы можем отчетливо обнаружить ее в изученных НК CsPbBr_3 и $\text{CsPb}(\text{Cl},\text{Br})_3$, как показано на рисунке 3.5(a), 3.6(a) и 3.7(a). Второй признак может быть обнаружен по форме контура затухания спиновой прецессии, а именно неэкспоненциальному затуханию осцилляций в сигналах ФВ или ФЭ с временным разрешением.

Следуя модели MER, мы рассматриваем прецессию спина носителя вокруг магнитного поля \mathbf{B}_S , которое является суммой внешнего магнитного поля \mathbf{B} и эффективного ядерного сверхтонкого магнитного поля \mathbf{B}_N в одиночном НК. Для простоты мы называем \mathbf{B}_N сверхтонким ядерным полем. Можно ввести единичный вектор $\mathbf{n} = \frac{\mathbf{B} + \mathbf{B}_N}{|\mathbf{B} + \mathbf{B}_N|}$, который направлен вдоль направления \mathbf{B}_S . Заметим, что в нулевом внешнем магнитном поле он соответствует направлению сверхтонкого ядерного поля: $\mathbf{n} = \frac{\mathbf{B}_N}{B_N}$. Таким образом, прецессия спина в отдельном НК описывается уравнением Блоха [112, 113] в следующем виде:

$$\frac{d\mathbf{S}}{dt} = -\frac{g\mu_B}{\hbar}\mathbf{S} \times \mathbf{B}_S - \frac{\mathbf{S} - \mathbf{S}_{st}}{\tau_s^*}. \quad (5.1)$$

Здесь τ_s^* — время спиновой релаксации, учитывающее механизмы не связанные со сверхтонким взаимодействием, а \mathbf{S}_{st} — стационарная спиновая поляризация

в поле \mathbf{B}_S . Учитывая, что средняя начальная спиновая поляризация \mathbf{S}_0 в НК значительно больше стационарной спиновой поляризации \mathbf{S}_{st} , решение этого уравнения имеет вид

$$\begin{aligned}\mathbf{S}(t) = & \{(\mathbf{S}_0 \cdot \mathbf{n})\mathbf{n} + [\mathbf{S}_0 - (\mathbf{S}_0 \cdot \mathbf{n})\mathbf{n}] \cos \Omega t + \\ & + [(\mathbf{S}_0 - (\mathbf{S}_0 \cdot \mathbf{n})\mathbf{n}) \times \mathbf{n}] \sin \Omega t\} \exp(-t/\tau_s^*). \quad (5.2)\end{aligned}$$

Здесь $\Omega = |g|\mu_B|\mathbf{B} + \mathbf{B}_N|/\hbar$ — это частота спиновой прецессии носителя заряда в суммарном поле. Это уравнение соответствует уравнению (9) из работы [33] с дополнительным множителем $\exp(-t/\tau_s^*)$, учитывающим процессы спиновой релаксации, не связанные со взаимодействием с ядрами.

Нас интересует динамика проекции спиновой поляризации $S_z = \frac{(\mathbf{S} \cdot \mathbf{S}_0)}{S_0}$ на оптическую ось:

$$S_z(t) = \left\{ S_0 \cos \Omega t + \frac{(\mathbf{S}_0 \cdot \mathbf{n})^2}{S_0} (1 - \cos \Omega t) \right\} \exp(-t/\tau_s^*). \quad (5.3)$$

Дальнейшие выкладки выполнены для внешнего магнитного поля \mathbf{B} , которое приложено в геометрии Фойгта ($\mathbf{B} \perp z$). Следовательно, уравнение (5.3) можно переписать как

$$S_z(t) = \left\{ S_0 \cos \Omega t + \frac{(\mathbf{S}_0 \cdot \mathbf{B}_N)^2}{S_0 |\mathbf{B} + \mathbf{B}_N|^2} (1 - \cos \Omega t) \right\} \exp(-t/\tau_s^*). \quad (5.4)$$

Следует обратить внимание, что ларморовская прецессия носителей заряда в сверхтонком ядерном поле \mathbf{B}_N значительно быстрее прецессии ядерного спина в сверхтонком поле, создаваемом спином носителя заряда (поле Найта). Следовательно, носитель заряда взаимодействует с «замороженными флюктуациями» ядерного поля. В ансамбле НК векторы \mathbf{B}_N распределены согласно гауссовой

плотности вероятности [33]

$$W(\mathbf{B}_N) = \frac{1}{\pi^{3/2} \Delta_B^3} \exp\left(-\frac{|\mathbf{B}_N|^2}{\Delta_B^2}\right). \quad (5.5)$$

Здесь Δ_B — это дисперсия распределения ядерного сверхтонкого поля. Усреднение уравнения (5.4) по распределению (5.5) даёт динамику проекции спиновой поляризации на оптическую ось в ансамбле случайно ориентированных НК:

$$\begin{aligned} \langle S_z(t) \rangle &= \frac{\exp(-t/\tau_s^*)}{\pi^{1/2} \Delta_B^3} \int_{B_N=0}^{\infty} B_N^2 dB_N \int_{\theta=0}^{\pi} \sin \theta d\theta \times \\ &\times \left\{ 2S_0 \cos \Omega t + \frac{S_0 B_N^2 \sin^2 \theta}{B^2 + B_N^2 + 2BB_N \cos \theta} (1 - \cos \Omega t) \right\} \exp\left(-\frac{B_N^2}{\Delta_B^2}\right). \end{aligned} \quad (5.6)$$

Здесь θ — угол между векторами \mathbf{B} и \mathbf{B}_N . Параметр интегрирования B_N можно заменить на $\omega_N = |g|\mu_B B_N$.

$$\begin{aligned} \langle S_z(t) \rangle &= \frac{\exp(-t/\tau_s^*) T_\Delta^3}{\pi^{1/2}} \int_{\omega_N=0}^{\infty} \omega_N^2 d\omega_N \int_{\theta=0}^{\pi} \sin \theta d\theta \times \\ &\times \left\{ 2S_0 \cos \Omega t + \frac{S_0 \omega_N^2 \sin^2 \theta}{\omega_L^2 + \omega_N^2 + 2\omega_L \omega_N \cos \theta} (1 - \cos \Omega t) \right\} \exp(-\omega_N^2 T_\Delta^2). \end{aligned} \quad (5.7)$$

Здесь Ω можно представить в виде $\Omega^2 = \omega_L^2 + \omega_N^2 + 2\omega_L \omega_N \cos \theta$, где $\omega_L = |g|\mu_B B/\hbar$ — частота лармоловской прецессии носителя вокруг внешнего магнитного поля в отсутствие сверхтонкого ядерного поля. В последнем уравнении T_Δ — эффективное время спиновой дефазировки для ансамбля носителей заряда и определяется следующим выражением:

$$T_\Delta = \frac{\hbar}{|g|\mu_B \Delta_B} = \frac{\hbar}{\Delta_E}. \quad (5.8)$$

$\Delta_E = |g|\mu_B \Delta_B$ — дисперсия распределения энергетического расщепления со-

стояний носителей заряда в сверхтонком ядерном поле. Далее мы используем уравнение (5.7) для аппроксимации спиновой динамики во внешнем магнитном поле (параметрами аппроксимации являются T_Δ , ω_L , S_0 и τ_s^*).

В нулевом магнитном поле динамика средней проекции спина ансамбля носителей заряда на направление их начальной ориентации (принятое за ось z , параллельную пучку накачки) описывается соотношением

$$\langle S_z(t) \rangle = \frac{S_0}{3} \left\{ 1 + 2 \left(1 - 2 \left(\frac{t}{2T_\Delta} \right)^2 \right) \exp \left[- \left(\frac{t}{2T_\Delta} \right)^2 \right] \right\} \exp(-t/\tau_s^*). \quad (5.9)$$

Это соответствует уравнению (10) из работы [33], где T_Δ скорректировано на $2T_\Delta$ [34, 50, 114].

Обсудим результат описанной выше модели для случая, когда отсутствуют другие механизмы спиновой дефазировки и релаксации и время τ_s^* бесконечно большое. Согласно уравнению (5.9), в нулевом внешнем магнитном поле спиновая поляризация носителей заряда сначала достигает своего минимального значения при $t = \sqrt{6}T_\Delta$, а затем восстанавливается до постоянного значения $S_0/3$. Это изменение можно описать как полупериодную прецессию спина с частотой, которая примерно соответствует дисперсии Δ_E : $\omega_L(B=0) \approx \Delta_E/\hbar$. В поперечных внешних магнитных полях $B \gg \Delta_B$ модель MER дает гауссово затухание спиновой прецессии с характерным временем $\sqrt{2}T_\Delta$, см. уравнение (5.7). Это время примерно равно времени дефазировки спина, полученному путем экспоненциальной подгонки динамики спина с помощью уравнения (3.3): $T_2^* \approx \sqrt{2}T_\Delta$.

Теперь перейдём к экспериментальным результатам, полученным для двух образцов НК CsPbBr_3 (образцы #1В и #2В) и одного образца НК $\text{CsPb}(\text{Cl},\text{Br})_3$ (образец #3В). Соответствующие спектры ФЛ и спектральные зависимости ФЭ показаны на рисунке 5.1. Напомним, что результаты, полученные для образцов #1В и #3В уже частично описывались в разделах 3.3 и 3.4.

Перейдём к анализу экспериментально измеренной спиновой динамики в

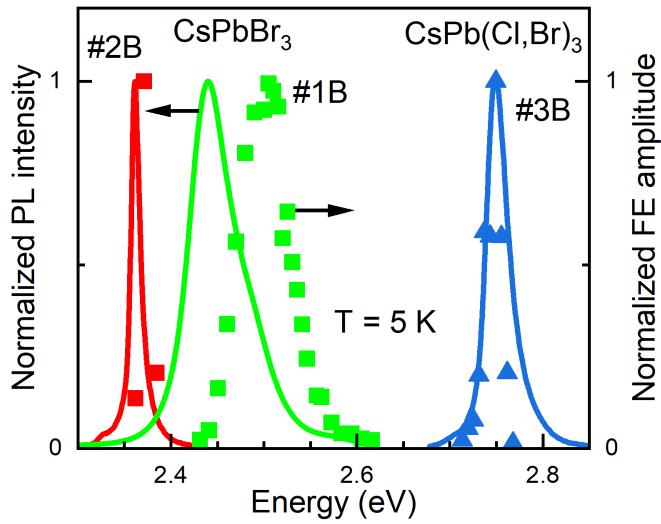


Рис. 5.1: Спектры ФЛ (линии) и спектральные зависимости амплитуды ФЭ для образцов #1В и #2В НК CsPbBr_3 (зелёный и красный, соответственно) и образца #3В НК $\text{CsPb}(\text{Cl},\text{Br})_3$ (синий).

НК CsPbBr_3 (образец #1В) при $T = 5$ К, представленной на рисунке 3.5(а). Часть этих динамик мы воспроизвели на рисунке 5.2(а). Как отмечалось выше, наблюдаемая спиновая прецессия в нулевом магнитном поле не может быть описана уравнением (3.3), которое учитывает только зеемановское расщепление во внешнем магнитном поле. В нашем эксперименте при $B = 0$ мТл амплитуда ФВ сначала падает практически до нуля за время около 400 пс, а затем восстанавливается примерно до 20% от начального значения при $t \approx 900$ пс. Пунктирная линия на нижнем графике рисунка 5.2(а) показывает аппроксимацию с помощью модели MER, уравнение (5.9), без учёта дополнительных механизмов спиновой релаксации (время τ_s^* было установлено бесконечно большим). Извлеченное эффективное время спиновой дефазировки $T_\Delta = 170$ пс. Аппроксимация хорошо согласуется с экспериментом при задержках короче 800 пс, но не учитывает затухание сигнала при больших задержках. Для больших магнитных полей пунктирные линии на рисунке 5.2(а) показывают аппроксимацию уравнением (5.7) с фиксированным бесконечно большим временем τ_s^* . Видно, что рассчитанная для больших временных задержек спиновая поляризация уменьшается от $S_0/3$ до практически нуля при увеличении магнитного поля от 0 до $B > 175$ мТл, т.е. до $B \gg \Delta_B$. Отметим, что аппроксимация спиновой динами-

ки, измеренной в магнитных полях $B > 175$ мТл при $T = 5$ К, не требует учета времени τ_s^* . Таким образом, чтобы определить время τ_s^* , мы аппроксимируем спиновую динамику в нулевом магнитном поле с помощью уравнения (5.9), а затем фиксируем τ_s^* постоянным для более высоких полей. Соответствующая аппроксимация с расчётными параметрами $T_\Delta = 170$ пс и $\tau_s^* = 1300$ пс показана на рисунке 3.5(а).

В конечных магнитных полях вклад ядерных полей в затухание спиновой динамики отчетливо виден для образца #1B. На рисунке 5.2(b) приведена экспериментальная динамика, измеренная при $B = 430$ мТл (показана черными линиями). Её затухание не может быть описано экспоненциальной функцией (уравнение (3.3), см. красную пунктирную линию на верхнем графике). Однако, используя модель MER, можно хорошо аппроксимировать данные с помощью уравнения (5.7), см. красную пунктирную линию на нижнем графике. Далее мы используем модель MER с дополнительным экспоненциальным затуханием (уравнение (5.7)) для аппроксимации спиновой динамики в различных магнитных полях, см. пунктирную линию на рисунке 3.5(а). В результате, получаем $T_\Delta = 170$ пс и $\tau_s^* = 1300$ пс, которые одинаковы для всех величин магнитного поля. Полученное значение T_Δ соответствует $\Delta_E = 4$ мкэВ и $\Delta_B = 50$ мТл, рассчитанному для $g = 1.30$. Тот факт, что затухание спиновой прецессии в сильных магнитных полях хорошо описывается временем T_Δ , определяемым из аппроксимации осцилляций в нулевом поле, подтверждает корректность приведённой интерпретации.

Изложенная теоретическая модель хорошо описывает экспериментальные данные даже с τ_s^* , которое не зависит от магнитного поля. При дальнейшем увеличении магнитного поля ожидается уменьшение τ_s^* из-за усиления дефазировки, которая вызвана разбросом g -факторов Δg и определяется уравнением (1.10). В слабых магнитных полях $B \ll \Delta_B$ затухание остаточной спиновой поляризации определяется временем $\tau_s^*(0)$. В то же время спиновая прецессия затухает со временем T_Δ для магнитных полей $B \ll \hbar/|g|\mu_B T_\Delta$. В бо-

лее сильных магнитных полях $B \gg \hbar/|g|\mu_B T_\Delta$, затухание спиновой прецессии описывается временем $\tau_s^*(B) = \hbar/\Delta g \mu_B B$, которое уменьшается с ростом B . Соответствующее характерное значение магнитного поля можно оценить для НК $\text{CsPb}(\text{Br},\text{Cl})_3$ в образце #3В, для которых $\Delta g = 0.03$ была измерена в работе [21]. В этом образце разброс g -факторов вносит доминирующий вклад в спиновую дефазировку в магнитных полях $B \gg 2$ Т.

На рисунке 5.2(с) крупным планом показаны зависимости частоты осциляций сигнала ФВ от магнитного поля для образцов #1В и #3В. Они иллюстрируют переход от спиновой прецессии, индуцированной сверхтонким взаимодействием в слабых внешних магнитных полях, к стандартно наблюдаемой прецессии вокруг внешнего поля с линейной зависимостью частоты от поля. Также отчетливо видно, что для образца #1В эффективное ядерное поле примерно вдвое больше, чем для образца #3В.

На рисунке 5.2(д) показана зависимость Δ_E от энергии фотона лазерного излучения. Δ_E вычисляется с помощью уравнения (5.8) из времени T_Δ , полученного из спиновой динамики в нулевом магнитном поле. Здесь мы представили данные для всех исследованных образцов. В образце #2В спиновая прецессия в нулевом поле наблюдается только при энергии 2.41 эВ и соответствует $\Delta_E \approx 2.6$ мкэВ. При меньших энергиях (больших размерах НК) наблюдается монотонное затухание спиновой динамики при $B = 0$ мТл. В образце #1В Δ_E увеличивается с ростом энергии (уменьшением размера НК) от 3 мкэВ при 2.43 эВ до 5 мкэВ при 2.56 эВ. Такое поведение согласуется с ожидаемой зависимостью Δ_E от объёма НК (т.е. объёма локализации носителей V_L): $\Delta_E^2 \sim 1/V_L$ [115]. Дальнейшее увеличение энергии приводит к небольшому уменьшению Δ_E примерно до 4 мкэВ. В НК $\text{CsPb}(\text{Cl},\text{Br})_3$ (образец #3) полученное значение Δ_E составляет около 2 мкэВ. Отметим, что средний размер НК в образце #3 был измерен в работе [21] и составляет 8 нм. Для других образцов такие измерения не проводились. Для них размер можно оценить из используемых в эксперименте накачка-зондирование энергий лазера и зависимости

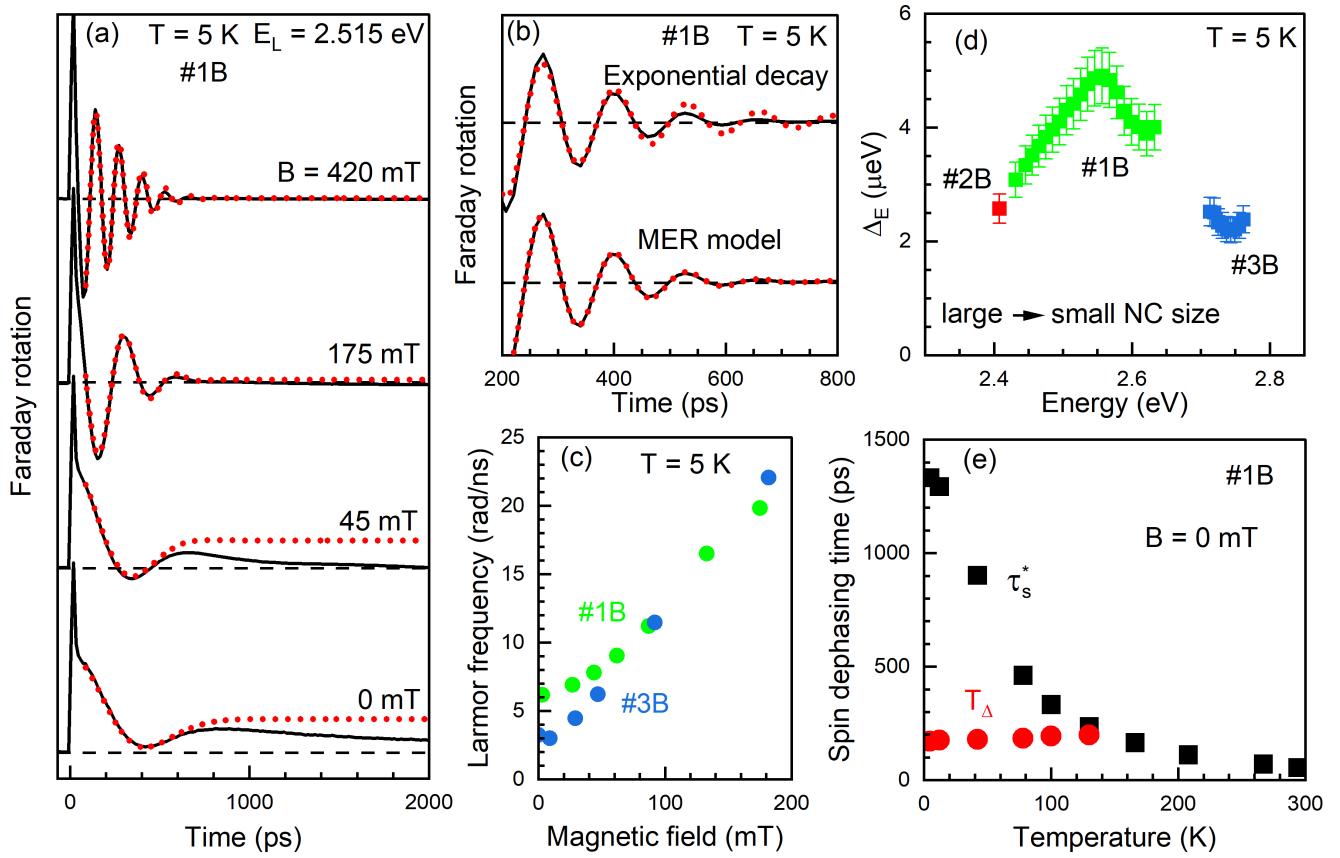


Рис. 5.2: Дырочная спиновая прецессия в сверхтонком ядерном поле в НК CsPbBr_3 и $\text{CsPb}(\text{Cl},\text{Br})_3$. (а) Динамики ФВ, измеренные на образце #1В при различных магнитных полях (сплошные линии). Пунктирные линии соответствуют аппроксимации с помощью уравнения (5.7) при $\tau_s^* \rightarrow \infty$. (б) Сравнение аппроксимаций сигнала ФВ, измеренного при $B = 430$ мТл, с использованием уравнения (3.3), учитывающего чисто экспоненциальное затухание биений (верхний график), и с использованием уравнения (5.7) модели MER (нижний график). (с) Зависимость частоты лармировской прецессии от магнитного поля, рассчитанная путем аппроксимации спиновой динамики уравнением (3.3) для образцов #1В (зелёные символы) и #3В (синие символы). (д) Спектральная зависимость дисперсии Δ_E зеемановского расщепления дырки в сверхтонком ядерном поле. (е) Температурная зависимость эффективного времени спиновой дефазировки T_Δ (красные символы) и времени спиновой релаксации τ_s^* (чёрные символы), измеренных в нулевом магнитном поле в образце #1В.

эффективной ширины запрещённой зоны от размера в коллоидных НК [116]. Получаем, что в образце #1В НК имеют размер около 6–11 нм и в образце #2В примерно 12 нм. Таким образом, меньший Δ_E в образце #3В, вероятно, связан с добавлением в состав Cl.

Измеренные расщепления в сверхтонком поле соответствуют эффективно-

му ядерному полю Δ_B в диапазоне от 25 до 65 мТл для образцов #1B, #2B и #3B. Эти относительно большие ядерные поля ожидаются для сверхтонкого взаимодействия дырок, а не электронов в перовскитах [35], что вновь подтверждает дырочную природу наблюданной спиновой динамики.

Аппроксимация динамик ФВ, показанных на рисунке 3.6(а) при различных температурах с помощью уравнения (5.9) позволяет оценить температурные зависимости времён T_Δ и τ_s^* , см. рисунок 5.2(е). При температуре 5 К $T_\Delta \ll \tau_s^*$. Следовательно, дырочная спиновая дефазировка контролируется взаимодействием с флюктуациями сверхтонкого ядерного поля. С ростом температуры T_Δ остаётся примерно постоянной ($T_\Delta \approx 170$ пс) в том диапазоне температур, где наблюдаются осцилляции в нулевом поле. Однако другие механизмы спиновой релаксации, описываемые временем τ_s^* , ускоряются с ростом температуры. При температурах $T > 130$ К время τ_s^* становится короче T_Δ , и затухание спиновой динамики в нулевом внешнем магнитном поле становится монотонным. При комнатной температуре спиновая дефазировка определяется только временем $\tau_s^* \approx 50$ пс.

Волновые функции электронов и дырок в свинцово-галоидных перовскитах состоят из орбиталей свинца и галогена. Однако было показано, что в валентной зоне сверхтонкое взаимодействие определяется только взаимодействием со свинцом, т.к. бром вносит свой вклад в волновую функцию дырок посредством *p*-орбиталей. Исходя из этого предположения, оценим роль флюктуаций спина ядер свинца в спиновой динамике дырок в НК свинцово-галоидных перовскитов. Свинец имеет четыре различных изотопа, но только один из них, ^{207}Pb , имеет ненулевой спин ($I = 1/2$) с соответствующей распространённостью $\alpha = 0.22$, т.е. только 22% от всех ионов свинца имеют спин и вносят вклад в сверхтонкое взаимодействие с дырками. На элементарную ячейку, состоящую из пяти ионов, приходится один ион свинца, например, в CsPbBr_3 элементарная ячейка кубической решетки с постоянной $a_0 = 0.595$ нм содержит один ион Pb, один ион Cs и три иона Br. Однако, волновые функции в свинцово-галоидных перовскитах

в основном состоят из свинца и галогена.

Согласно уравнению (A7) из Ref. [117] мы можем оценить эффективное время спиновой дефазировки T_Δ и, соответственно, дисперсию флуктуаций энергии сверхтонкого взаимодействия Δ_E и время спиновой дефазировки T_2^* как:

$$T_\Delta = \frac{T_2^*}{\sqrt{2}} = \frac{\hbar}{\Delta_E} = \hbar \sqrt{\frac{3N_L}{2I(I+1)\alpha A_h^2 |C_{Pb}^s|^4}}. \quad (5.10)$$

Здесь N_L — это количество ядер свинца в объёме локализации дырки V_L , который обычно меньше объёма НК. Для оценки N_L можно использовать уравнение $N_L = V_L/a_0^3$, где a_0 — размер элементарной ячейки. В нашем случае мы можем использовать примитивную ячейку с одним ядром свинца. A_h — константа сверхтонкого взаимодействия дырки и ядра свинца. $|C_{Pb}^s|^2$ — вклад s -орбиталей свинца в волновую функцию дырки в валентной зоне.

Используя волновую функцию Ψ для дырки в сферическом НК диаметром d из работы [118] (уравнение (2.89)) можно оценить объём локализации дырки в НК:

$$V_L^{-1} = \left(\int \Psi^4(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right)^{-1} = \int_0^{d/2} \left(\frac{\sin(2\pi r/d)}{\sqrt{\pi} dr} \right)^4 4\pi r^2 dr \approx \frac{5.4}{d^3}. \quad (5.11)$$

Отметим, что в модели, где НК является потенциальной ямой с бесконечно высокими стенками объём локализации дырок $V_L = 0.185d^3$ составляет всего 36% от объёма НК $V_{NC} = \pi d^3/6 = 0.52d^3$. Таким образом, уравнение (5.10) можно переписать в следующем виде:

$$T_\Delta = \frac{T_2^*}{\sqrt{2}} = \frac{\hbar}{\Delta_E} \approx \hbar \sqrt{\frac{0.28d^3}{a_0^3 I(I+1)\alpha A_h^2 |C_{Pb}^s|^4}}. \quad (5.12)$$

Последнее уравнение показывает, что величина флуктуаций сверхтонкого взаимодействия зависит от размера НК d (диаметра в случае сферического НК),

эффективной константы сверхтонкого взаимодействия $A_h|C_{Pb}^s|^2$ носителя с ядрами, ядерного спина I и изотопной распространённости α . Далее мы используем уравнение 5.12 для рассчётов зависимостей Δ_E и T_Δ от диаметра НК (они показаны на рисунках 5.3(a) и 5.3(b), соответственно). Для рассчёта были использованы следующие параметры: размер примитивной ячейки $a_0 = 0.595$ нм, ядерный спин $I = 1/2$ и распространённость изотопа ^{207}Pb $\alpha = 0.22$. В работе [119] константа сверхтонкого взаимодействия дырок оценена как примерно 300 мкэВ. При этом $|C_{Pb}^s|^2$ по оценкам может быть от 0.3 до 1 [35]. Поэтому было построено две зависимости: для $|C_{Pb}^s|^2 = 0.3$ (оранжевая линия) и для $|C_{Pb}^s|^2 = 2$ (чёрная линия). Видно, что с увеличением диаметра НК Δ_E уменьшается, а T_Δ увеличивается. Это указывает на то, что ядра оказывают меньшее влияние на спиновую динамику дырки при большем количестве участвующих во взаимодействии ядер. Такое поведение формируется двумя противоположными факторами. Во-первых, флуктуация ядерного поля пропорциональна квадратному корню из числа ядер в объёме НК, который пропорционален $d^{3/2}$. Во-вторых, вклад отдельных ядер в сверхтонкое поле пропорционален квадрату амплитуды волновой функции носителя на нём, которая обратно пропорциональна объёму НК ($\propto 1/d^3$). В результате флуктуация сверхтонкого ядерного поля зависит от размера НК как $\propto 1/d^{3/2}$.

Теперь мы хотим установить, как изложенная выше модель соотносится с экспериментальными данными. Диапазоны полученных экспериментальных данных показаны на рисунках 5.3(a) и 5.3(b) пунктирными линиями. По точкам пересечения пунктирных и сплошных линий можно оценить объем локализации дырок. Характерный размер области локализации составляет 4 – 12 нм, что примерно совпадает с размером исследованных НК.

Интересно также оценить число ядерных спинов, взаимодействующих с дыркой в НК определенного диаметра. Эта зависимость построена на рисунке 5.3(c). Можно заметить, что для исследованных НК перовскитов мы находимся в диапазоне 10 – 300 ядерных спинов. Это в 40 раз меньше, чем число

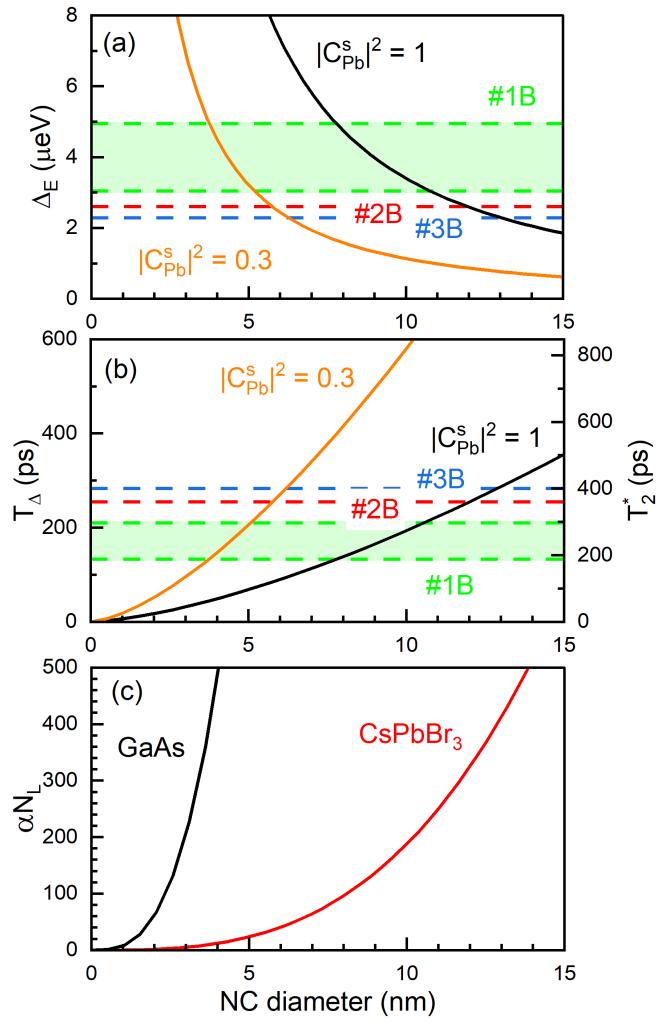


Рис. 5.3: Оценка параметров, отвечающих за спиновую динамику дырки, которая взаимодействует со спинами свинца в сферических НК перовскитов. (а) Зависимость дисперсии Δ_E от диаметра НК. (б) Зависимость эффективного времени спиновой дефазировки T_Δ и времени спиновой дефазировки $T_2^* = \sqrt{2}T_\Delta$ от диаметра НК. На панелях (а, б) сплошные линии соответствуют уравнению (5.12) с $|C_{Pb}^s|^2 = 0.3$ (оранжевая линия) и $|C_{Pb}^s|^2 = 1$ (чёрная линия). Зелёные области показывают диапазон экспериментальных данных для образца #1В. Красные и синие пунктирные линии соответствуют экспериментальным значениям для образцов #2В и #3В соответственно. (с) Зависимость числа ядерных спинов αN_L , взаимодействующих с носителем, локализованным в НК, от его диаметра для CsPbBr_3 (красная линия, изотопы ^{207}Pb с $\alpha = 0.22$) и GaAs (чёрная линия, $\alpha = 1$).

ядерных спинов в НК GaAs того же размера. Для сравнения, оценка для НК GaAs показана черной линией, которая сделана для элементарной ячейки размером 0.575 нм с 8 ядерными спинами. Отметим, что в GaAs все изотопы имеют ненулевой спин. В этом отношении НК перовскита предлагают новую модель-

ную ситуацию для спиновой физики полупроводников, когда локализованный носитель взаимодействует с небольшим числом ядерных спинов. В этом режиме переворот спина одного ядра становится заметным, что должно расширить спектр эффектов наблюдаемых в экспериментах по изучению спиновой динамики в свинцово-галоидных перовскитах.

5.3 Сверхтонкое взаимодействие электронов с флуктуациями ядерного спина в нанокристаллах CsPbI_3

В данном разделе мы обсуждаем спиновую динамику электрона, взаимодействующего с ядерными спиновыми флуктуациями в НК CsPbI_3 (образец #3). Результаты для исследуемого в данной главе образца частично приводились в разделе 3.5 и Главе 4. Соответствующие спектры ФЛ и поглощения показаны на рисунке 3.8.

На рисунке 3.9(а) уже были показаны электронные спиновые динамики, измеренные в данных НК CsPbI_3 . Там минимальное магнитное поле 3 мТл было обусловлено остаточным полем от электромагнита при нулевом токе через него. Магнитное поле измеряется датчиком Холла. Для изучения спиновой динамики в очень слабых магнитных полях мы сканируем его с малым шагом в диапазоне от -14 до $+14$ мТл. Примеры динамик ФЭ в таких магнитных полях показаны на рисунке 5.4(а). Мы наблюдаем спиновую прецессию во всех магнитных полях с наименьшей частотой Лармора около 1 рад/нс при 0 мТл.

Зависимость частоты лармировской прецессии электронов от магнитного поля, определённая из динамик в малых магнитных полях, представлена на рисунке 5.4(б). Видно, что в слабых магнитных полях она отклоняется от линейной зависимости и не достигает нулевой частоты. Её минимальное значение, около 1 рад/нс, соответствует расщеплению электронного спина около 0.65 мкэВ. В больших магнитных полях наклон зависимости частоты Лармо-

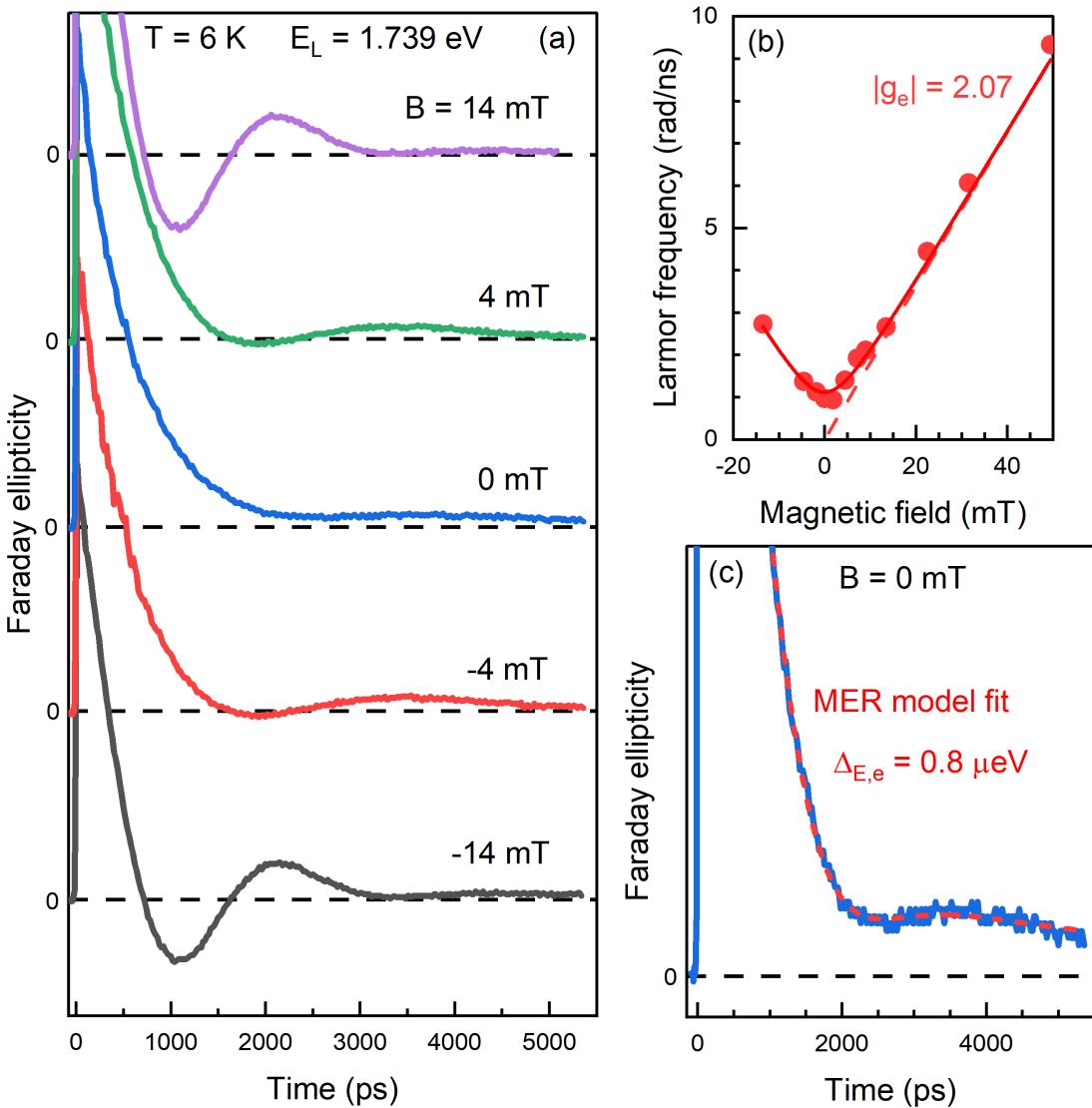


Рис. 5.4: Электронная спиновая динамика, измеренная в НК CsPbI_3 в малых магнитных полях в геометрии Фойгта. (а) Динамики ФЭ, измеренные в различных малых магнитных полях величиной от -14 мТл до $+14 \text{ мТл}$. (б) Зависимость частоты ларморовской прецессии электронов от магнитного поля. Сплошная красная линия соответствует уравнению (5.13) с $|g_e| = 2.07$ и $\Delta_{E,e} = 0.74 \text{ мкэВ}$. Пунктирная красная линия соответствует уравнению (1.9) с $|g_e| = 2.07$. (с) Динамика ФЭ, измеренная в нулевом магнитном поле. Красная пунктирная линия показывает аппроксимацию уравнением (5.9), дающую $\Delta_{E,e} = 0.8 \text{ мкэВ}$.

ра от магнитного поля соответствует электронному g -фактору $g_e = 2.07$, см. рисунок 3.9.

Полученное спиновое расщепление в нулевом магнитном поле обусловлено сверхтонким взаимодействием электрона с ядерными спиновыми флюктуациями. В разделе 5.2 мы наблюдали этот эффект для дырок и характерные энер-

гии сверхтонкого расщепления составляли 3 – 5 мкэВ. Меньшие значения расщеплений для электронов по сравнению с дырками ожидаются для свинцово-галоидных перовскитов, где специфика зонной структуры приводит к примерно в несколько раз более слабому сверхтонкому взаимодействию в зоне проводимости по сравнению с валентной зоной [35].

В разделе 5.2 была представлена модель MER [33] для описания спиновой динамики носителей заряда, взаимодействующих с ядерными спиновыми флюктуациями. Аппроксимация динамики в нулевом магнитном поле (красная пунктирная линия на рисунке 5.4(с)) с помощью уравнения (5.9) дает $T_{\Delta,e} = 800$ пс и $\Delta_{E,e} = 0.8$ мкэВ.

Согласно теории MER, осцилляции должны наблюдаться даже в нулевом магнитном поле, что можно также описать как лармировскую прецессию спина в сверхтонком ядерном поле. В каждом НК спин электрона прецессирует с лармировской частотой, определяемой полным магнитным полем $\mathbf{B}_N + \mathbf{B}$. Усреднение по ансамблю НК даёт следующую зависимость лармировской частоты от магнитного поля:

$$\hbar\omega_L(B) = \sqrt{(|g_e|\mu_B B)^2 + \Delta_{E,e}^2}. \quad (5.13)$$

Подгонка экспериментальных данных с помощью этого уравнения с использованием $|g_e| = 2.07$ дает $\Delta_{E,e} = 0.74$ мкэВ (рисунок 5.4(б)), что близко к значению $\Delta_{E,e} = 0.8$ мкэВ, полученному из динамики спина.

Чтобы проверить, зависит ли электронная спиновая динамика в слабых магнитных полях от спектральной ширины лазерного импульса, мы провели измерения методом накачка-зондирование с использованием 150-фемтосекундных лазерных импульсов (спектральная ширина составляет 20 мэВ). В этом эксперименте центральная энергия фотона лазерного излучения равна $E_L = 1.759$ эВ. Электронная спиновая динамика в слабых магнитных полях показана на рисунке 5.5(а). Экспериментальные характеристики близки к тем, что мы измерены с пс-импульсами, см. рисунок 5.4(а). В нулевом магнитном поле $\Delta_{E,e} = 0.9$ мкэВ.

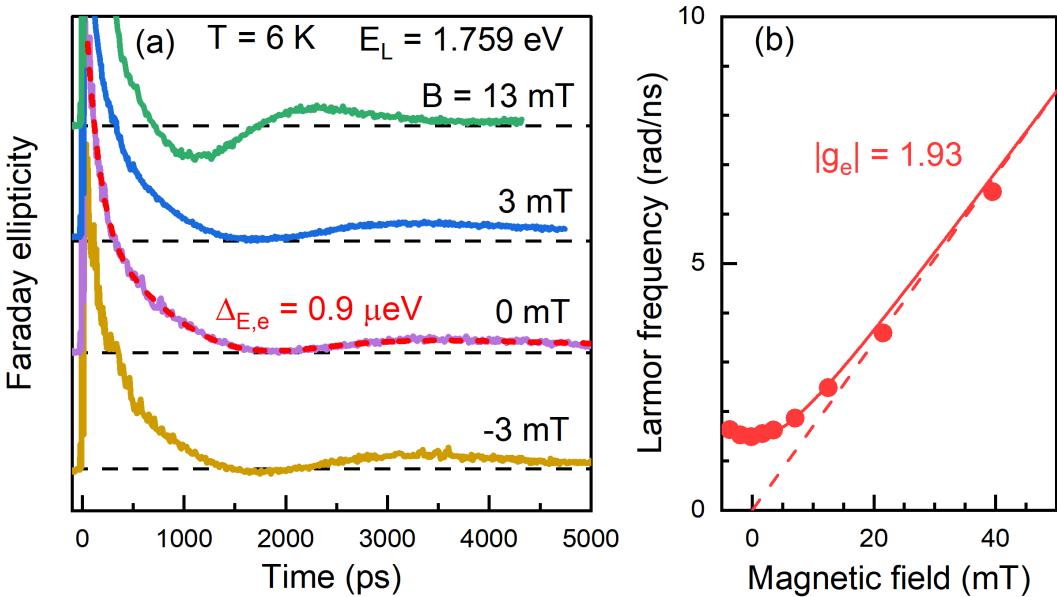


Рис. 5.5: Электронная спиновая динамика в НК CsPbI_3 в слабых магнитных полях, измеренная с помощью фемтосекундных лазерных импульсов. (а) Динамики ФЭ, измеренные в различных магнитных полях в геометрии Фойгта величиной от -3 мТл до $+13$ мТл. Красная пунктирная линия показывает аппроксимацию уравнением (5.9). (б) Зависимость частоты лармировской прецессии от магнитного поля. Сплошная красная линия показывает аппроксимацию уравнением (5.13) с $|g_e| = 1.93$ и $\Delta_{E,e} = 0.95$ мкэВ. Красная пунктирная линия соответствует уравнению (1.9) с $|g_e| = 1.93$.

Аналогичное значение $\Delta_{E,e} = 0.95$ мкэВ получено из аппроксимации зависимости лармировской частоты от магнитного поля с помощью уравнения (5.13), как показано на рисунке 5.5(б). Обратите внимание, что эти значения близки к результату в 0.8 мкэВ для пс-импульсов. Электронный g -фактор $|g_e| = 1.93$ несколько меньше при этой энергии лазерного фотона, что соответствует общей тенденции к уменьшению g_e в НК меньшего размера с большей энергией размерного квантования, см. раздел 4.2.

Ожидается, что волновая функция электрона в зоне проводимости формируется из p -орбиталей свинца и s -орбиталей йода. При этом вклад последних составляет всего несколько процентов. Поэтому сложно сделать вывод о том, какие ядра определяют сверхтонкое взаимодействие в зоне проводимости. В разделе 5.2 мы получили выражение описывающее величину флуктуаций энергии сверхтонкого взаимодействия между спином дырки и ядрами свинца (уравне-

ние (5.12)). Можно получить аналогичное выражение и для случая электрона (см. работу [48]):

$$\Delta_{E,e}^2 = \frac{a_0^3}{0.28d^3} \left[\frac{3}{4}\alpha_{Pb}(A_{Pb}^p)^2|C_{Pb}^p|^4 + \frac{35}{12}(A_I^s)^2|C_I^s|^4 \right], \quad (5.14)$$

где $a_0 = 0.624$ нм — постоянная решетки в CsPbI_3 . A_{Pb}^p и A_I^s — атомный константы сверхтонкого взаимодействия для p - и s -электронов на внешних оболочках свинца и йода, соответственно. $|C_{Pb}^p|^2$ и $|C_I^s|^2$ — вклады p -орбиталей свинца и s -орбиталей йода в дно зоны проводимости. Эти вклады были рассчитаны в работе [48] с помощью теории функционала плотности (DFT): $|C_{Pb}^p|^2 = 0.75$ и $|C_I^s|^2 = 0.09$. Оставшиеся около 15% приходятся на орбитали йода с большим числом орбитального момента.

Согласно имеющимся литературным данным, A_{Pb}^p варьируется от 18.2 мкэВ (работа [120], расчёты методом Хартри-Фока) до 50.4 мкэВ (работа [121], измерения поля Найта в PbTe). Для йода $A_I^s \approx 264 \pm 10$ мкэВ была определена из инфракрасных спектров атомарного йода [122]. Теоретическое значение, полученное в той же работе, почти в два раза меньше и составляет 135.5 мкэВ, тогда как в работе Мортон и Престона [120] приведено большее расчётное значение 171.3 мкэВ.

Представленные экспериментальные и теоретические результаты позволяют предложить подход к оценке параметров сверхтонкого взаимодействия в зоне проводимости полупроводников на основе перовскитов. Для моделирования вкладов изотопов свинца и йода в флюктуацию энергии сверхтонкого расщепления $\Delta_{E,e}$ в исследованных НК со средним размером 11 нм [28] мы используем уравнение (5.14). Учет только вклада свинца даже при $|C_{Pb}^p|^2 = 1$ дает $\Delta_{E,e} = 0.2 - 0.5$ мкэВ, что недостаточно для описания экспериментальных данных. Таким образом, необходимо также учитывать сверхтонкое взаимодействие электронов с ядрами йода.

На рисунке 5.6(а) показаны значения константы сверхтонкого взаимодей-

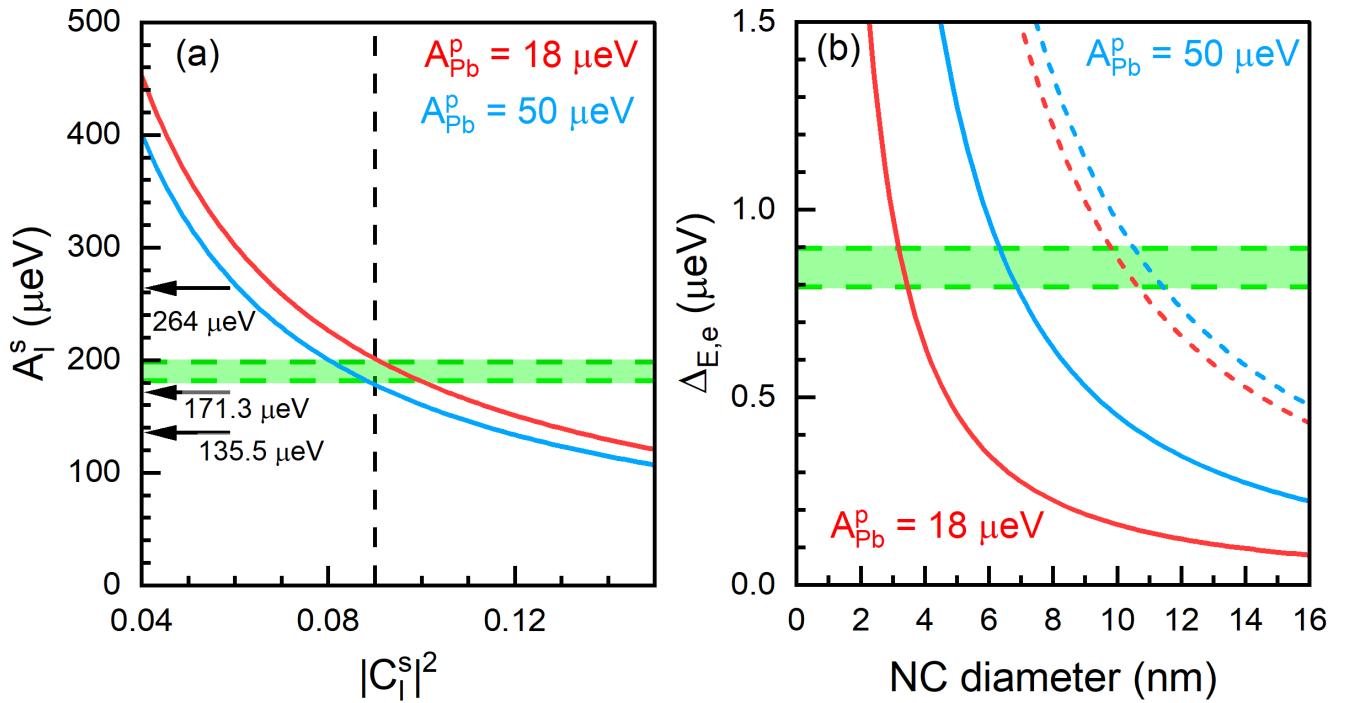


Рис. 5.6: Оценка параметров, отвечающих за спиновую динамику электронов, взаимодействующих со спинами ядер свинца и йода в НК CsPbI_3 . Красные линии соответствуют $A_{Pb}^p = 18 \mu\text{eV}$, синие линии соответствуют $A_{Pb}^p = 50 \mu\text{eV}$. (а) Параметры A_I^s (вертикальная ось) и $|C_I^s|^2$ (горизонтальная ось), удовлетворяющие уравнению (5.14) для экспериментального значения $\Delta_{E,e} = 0.8 \mu\text{eV}$ и $|C_{Pb}^p|^2 = 0.75$, полученного из DFT расчётов. Вертикальная пунктирная линия показывает значение $|C_I^s|^2 = 0.09$ из расчётов DFT, зелёная область показывает соответствующий диапазон сверхтонкой константы A_I^s . Вертикальные стрелки показывают значения A_I^s : 135.5 μeV , 171.3 μeV и 264 μeV из работ [120, 122]. (б) Зависимость от размера НК суммарного вклада изотопов свинца и йода в $\Delta_{E,e}$, рассчитанная по уравнению (5.14) для $|C_{Pb}^p|^2 = 0.75$ и $|C_I^s|^2 = 0$ (сплошные линии) или $|C_I^s|^2 = 0.09$ (штриховые линии). A_I^s принято равным 190 μeV из зеленої области на панели (а). Зеленая пунктирная линия показывает диапазон экспериментальных значений дисперсии $\Delta_{E,e} = 0.8 - 0.9 \mu\text{eV}$, измеренной в данной работе.

ствия A_I^s и вклады йода $|C_I^s|^2$, которые удовлетворяют уравнению (5.14) для экспериментально измеренной дисперсии $\Delta_{E,e} = 0.8 \mu\text{eV}$. Красная и синяя кривые соответствуют $A_{Pb}^p = 18 \mu\text{eV}$ и $50 \mu\text{eV}$, соответственно. Значение $|C_{Pb}^p|^2 = 0.75$ взято из расчётов DFT. Синяя и красная линии на рисунке 5.6(а) расположены близко друг к другу, что означает, что сверхтонкое взаимодействие с ядрами йода является доминирующим. Принимая $|C_I^s|^2 = 0.09$ из расчётов DFT, мы определяем $A_I^s \approx 190 \mu\text{eV}$, что попадает в диапазон ранее

опубликованных значений [122, 120] (показаны стрелками на рисунке 5.6(а)). Наше значение A_I^s примерно на 30% меньше экспериментальной константы, полученной методом атомной спектроскопии в работе [122], что может быть связано с различными условиями нормировки внешних электронных оболочек в кристалле по сравнению со свободным атомом. Если, наоборот, A_I^s установить равным спектроскопическому значению 264 μeV , $|C_I^s|^2$ окажется в диапазоне от 0.06 до 0.07, что также разумно согласуется с предсказанием DFT.

Используя $A_I^s \approx 190$ мкэВ, полученную из рисунка 5.6(а), а также $|C_{Pb}^p|^2 = 0.75$ и $|C_I^s|^2 = 0.09$, полученные в результате расчётов DFT, мы оцениваем зависимость дисперсии $\Delta_{E,\text{e}}$ от размера НК. Сплошные линии на рисунке 5.6(б) показывают только вклад свинца в $\Delta_{E,\text{e}}$, тогда как пунктирные линии показывают сумму вкладов свинца и йода. Видно, что в случае электронов в НК CsPbI_3 сверхтонкое взаимодействие с ядрами йода доминирует над взаимодействием с ядрами свинца даже при малых $|C_I^s|^2$.

5.4 Заключение по данной главе

В этой главе мы исследовали сверхтонкое взаимодействие спинов носителей заряда с ядерной спиновой системой. А именно, наблюдали электронную и дырочную спиновые прецессии в флюктуациях сверхтонкого ядерного поля. Сверхтонкое взаимодействие в валентной зоне определяется ядрами свинца и характерные величины зеемановского расщепления составляют от 3 до 5 мкэВ. Было оценено, что в НК CsPbBr_3 дырка взаимодействует всего с 10 – 100 ядрами, что примерно на один–два порядка меньше, чем в квантовых точках GaAs.

Для зоны проводимости было показано, что электрон проводимости, в основном, взаимодействует с ядрами йода и характерное расщепление составляет около 1 мкэВ. Эти данные позволили впервые оценить константу сверхтонкого взаимодействия *s*-электрона и ядра йода в твердом теле $A_I^s = 190$ мкэВ,

которая хорошо согласуется с данными из атомной спектроскопии.

Также мы дополнительно убедились в том, что в свинцово-галоидных пегровскитах для дырки сверхтонкое взаимодействие в несколько раз сильнее, чем для электрона. Это знание может быть использовано в будущих работах для идентификации носителей заряда в спиновой динамике.

Глава 6. Когерентная динамика светлого экситона в нанокристаллах CsPbI_3

6.1 Введение

Хорошо известно, что в свинцово-галоидных перовскитах тонкая структура экситона представляет из себя четыре состояния: оптически разрешённый тройплет (светлый экситон) и одно оптически запрещённого состояния $|0\rangle$ (тёмный экситон). Светлый и тёмный экситоны расщеплены на энергию от нескольких мэВ до нескольких десятков мэВ [15, 123] (подробнее см. Главу 1). Вырождение состояний светлого экситона дополнительно снимается из-за низкой симметрии кристаллической решётки и/или анизотропии формы НК. В результате получаются три ортогонально поляризованных диполя $|X\rangle$, $|Y\rangle$ и $|Z\rangle$ с энергетическими расщеплениями δ_{XY} , δ_{XZ} и δ_{YZ} (рисунок 6.1(а)). В последние годы эти расщепления в диапазоне от 100 мкэВ до нескольких мэВ были измерены методом спектроскопии одиночных НК для CsPbI_3 [43, 61, 59, 124] и других свинцово-галоидных перовскитов [125, 63, 126, 127, 62]. Они зависят от размера, формы и состава изучаемых НК. В ансамбле НК неоднородное уширение оптических переходов, обусловленное разбросом размеров НК, не позволяет разрешить тонкую структуру экситона по спектру ФЛ. Один из подходов к преодолению этой сложности — это измерение перехода между оптическим выстраиванием и оптической ориентацией во внешнем магнитном поле в ФЛ с поляризационным разрешением [15]. Однако этот метод требует сильных магнитных полей, которые смешивают расщеплённые состояния, и, следовательно, в большинстве случаев применим только для НК с относительно небольшими расщеплениями тонкой структуры светлого экситона (FSS).

Методы накачка-зондирование с поляризационным разрешением [44, 110,

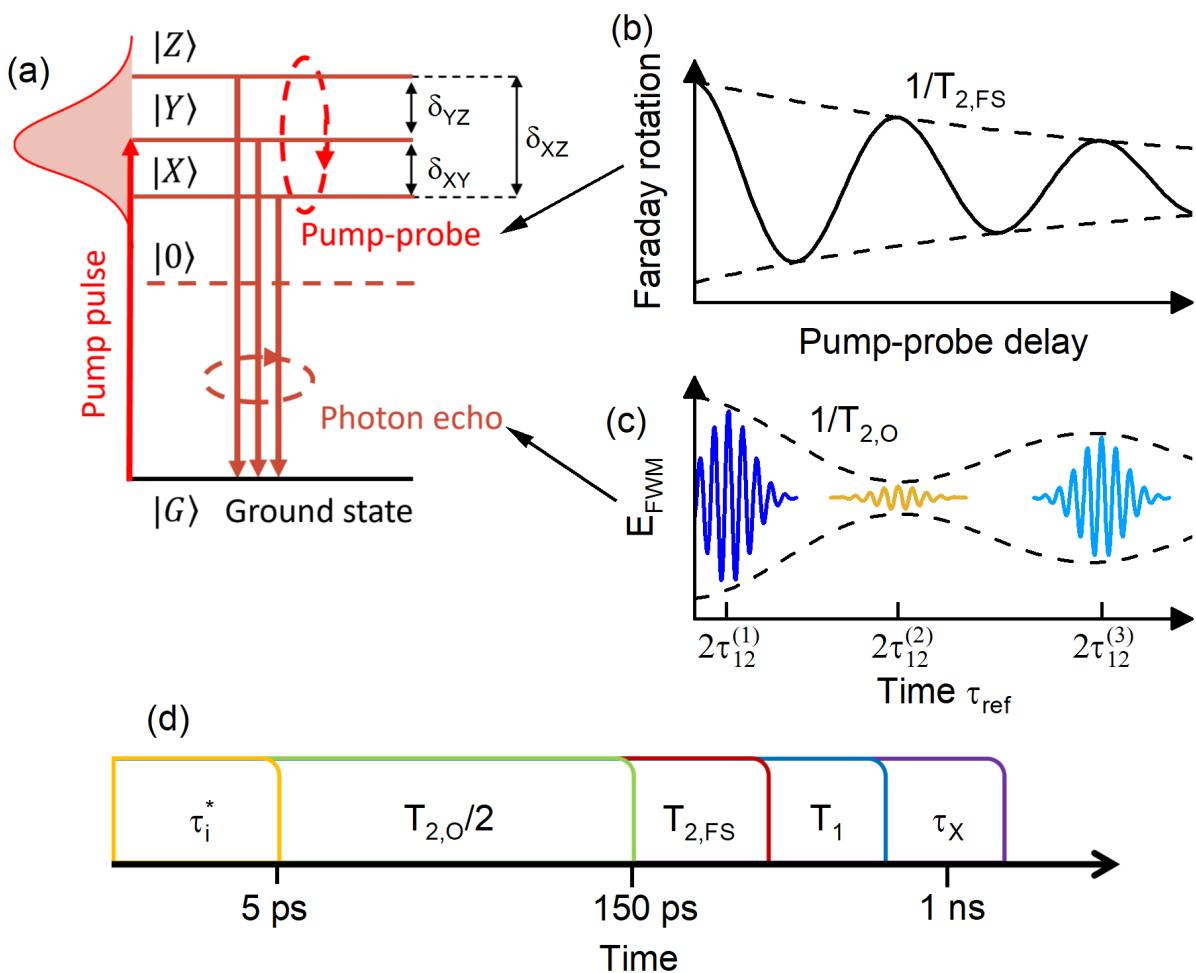


Рис. 6.1: (а) Схема энергетических уровней для яркого экситона в НК на основе галогенида свинца-перовскита. (б) Схема сигнала в эксперименте по разрешенному во времени вращению Фарадея. (с) Схема сигнала в эксперименте по четырёхволновому смешению в случае двухфотонного эха, измеренная для трёх различных задержек τ_{12} между первым и вторым импульсами. (д) Диаграмма характерных времён, контролирующих внутритриплетную и оптическую когерентность яркого экситона: время дефазировки τ_i^* , время оптической когерентности $T_{2,O}$, время когерентности тонкой структуры $T_{2,FS}$, время релаксации светлого экситона T_1 и время рекомбинации экситона τ_X .

128, 104] и когерентная двумерная оптическая спектроскопия [45] также позволяют исследовать тонкую структуру экситонов даже в неоднородно уширенном ансамбле. Эти исследования выявили чувствительные к поляризации используемого света квантовые биения с частотами, соответствующими расщеплению тонкой структуры в НК CsPbI_3 [44, 45, 128, 110, 104]. Однако быстрая дефазировка не позволила разрешить тонкую структуру полностью и наблюдалась только одна или две частоты квантовых биений из трёх возможных.

В данной главе мы используем метод накачка-зондирование с измерением фарадеевского вращения для исследования когерентной динамики квантовых биений светлого экситона в ансамбле НК CsPbI_3 в стеклянной матрице. Впервые для перовскитных НК обнаружены квантовые биения на всех трёх возможных частотах и определены соответствующие энергии расщепления тонкой структуры светлого экситона. Установлено, что эти величины существенно зависят от размера НК и температуры. В конце мы сравниваем полученные результаты с результатами измерения фотонного эха для данного образца.

6.2 Когерентная динамика светлого экситона в нанокристаллах



В данной главе мы исследовали 3 образца НК CsPbI_3 в стеклянной матрице с размерами от 13 до 5 нм. В данной работе эти образцы обозначены как #3, #4 и #5, см. таблицу 2.1. Спектры ФЛ для исследуемых образцов показаны на рисунке 4.1(c,d,e).

На рисунке 6.2 показаны проинтегрированные по спектру динамики ФЛ, измеренные в образце #3 при температурах 6 К и 20 К. Динамика рекомбинации почти не зависит от температуры и затухает со временем $\tau_X \approx 500$ пс.

Мы используем метод накачка-зондирование с измерением ФВ для изучения квантовых биений светлого экситона с целью оценки параметров, контролирующих тонкой структуры и когерентность экситонов в НК CsPbI_3 . Когерентная суперпозиция триплетных состояний светлого экситона создается циркулярно поляризованными импульсами накачки, а динамика квантовых биений между этими состояниями регистрируется по изменению угла фарадеевского вращения линейно поляризованных зондирующих импульсов. В данном разделе мы используем как пикосекундные (1 – 2 пс), так и фемтосекундные (150 фс) лазерные импульсы. Ранее в данной работе было показано, что эта методи-

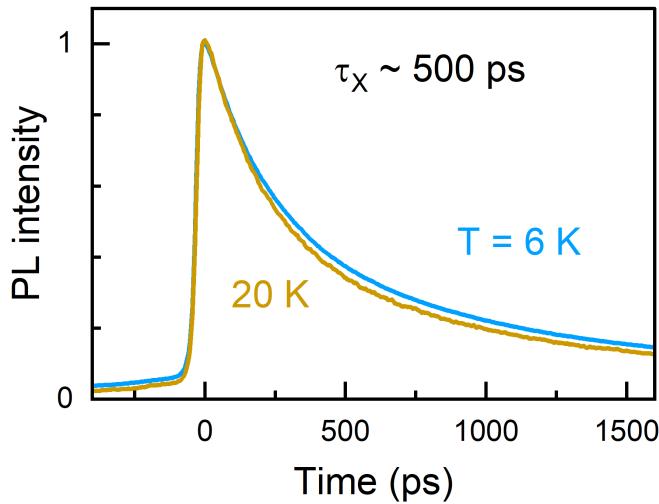


Рис. 6.2: Проинтегрированные по спектру динамики ФЛ, измеренные стриккамерой при $T = 6$ К (синий) и 20 К (желтый) в образце #3. Данный результат был получен Е.В. Кулебякиной и М.Л. Скориковым в ФИАН.

ка позволяет изучать когерентную спиновую прецессию электронов и дырок (квантовые биения между уровнями зеемановского расщепления в магнитном поле) в НК свинцово-галоидных перовскитов.

На рисунке 6.3(а) синей линией показана динамика ФВ при $T = 6$ К в образце #3, измеренная с использованием пикосекундных (1.5 пс) лазерных импульсов. Динамика демонстрирует сложное осциллирующее поведение с тремя быстро затухающими компонентами, которое мы связываем с квантовыми биениями тонкой структуры светлых экситонов. Спектр быстрого преобразования Фурье (FFT) данной динамики ФВ показан на рисунке 6.3(б). Он состоит из трёх линий с центральными энергиями $\hbar\Omega_3 = 0.27$ мэВ, $\hbar\Omega_2 = 0.51$ мэВ и $\hbar\Omega_1 = 0.83$ мэВ. При этом выполняется соотношение $\hbar\Omega_2 + \hbar\Omega_3 \approx \hbar\Omega_1$, что и ожидается для расщепления тонкой структуры светлых экситонов δ_{XZ} , δ_{XZ} и δ_{YZ} (см. рисунок 6.1(а)). Для более точной оценки частот квантовых биений (Ω_i) и соответствующих времен дефазировки (τ_i^*) сигнал ФВ аппроксимируется с помощью уравнения

$$A_{\text{FR}}(t) \propto \sum_{i=1,2,3} A_i \cos(\Omega_i t) \exp(-t/\tau_i^*). \quad (6.1)$$

Здесь A_i — амплитуды ФВ трёх компонент квантовых биений. Аппроксимация с помощью уравнения (6.1) (чёрная пунктирная линия на рисунке 6.3(а)) соответствует экспериментальной динамике и даёт такие же энергии квантовых биений, что и полученные из спектра FFT (рисунок 6.3(б)). Измеренные времена дефазировок составляют $\tau_1^* \approx 4$ пс и $\tau_2^* \approx \tau_3^* \approx 5$ пс. Компоненты динамики показаны на рисунке 6.3(а) под экспериментальной динамикой. Обратите внимание, что соотношение между амплитудами трех компонент квантовых биений составляет $2A_1 \approx 2A_2 \approx A_3$.

Были также измерены динамики квантовых биений в магнитных полях до 0.44 Тл в геометрии Фойгта. В отличие от спиновой динамики, которая определяется частотой прецессии Лармора, в данном случае не наблюдается изменение параметров квантовых биений ($\hbar\Omega_i$ и τ_i) с магнитным полем.

Также как и ранее для изучения зависимостей параметров тонкой структуры от размера НК измеряется динамика ФВ при различных энергиях фотона лазерного излучения. При этом большие энергии фотона соответствуют меньшим размерам НК. Спектральные зависимости расщеплений тонкой структуры в образце #3 показаны на рисунке 6.3(с). Они увеличиваются с ростом энергии фотона (т.е. с уменьшением размера НК) от 0.2 мэВ, 0.45 мэВ и 0.7 мэВ в самых крупных НК до 0.35 мэВ, 0.6 мэВ и 1.0 мэВ в самых мелких НК. Времена дефазировок τ_i^* уменьшаются примерно от 5 – 6 пс при $E_L = 1.725$ эВ до 3 – 4 пс при 1.764 эВ, см. рисунок 6.3(д).

Когерентная суперпозиция состояний тонкой структуры светлого экситона может быть создана и исследована, если спектральная ширина лазерного импульса превышает расщепление тонкой структуры. Для работы с НК меньшего размера с большим расщеплением мы используем метод накачка-зондирование с фемтосекундными лазерными импульсами со спектральной шириной около 20 мэВ и длительностью импульса 150 фс. Отметим, что для образца #3 использование фемтосекундных и пикосекундных импульсов даёт один и тот же результат.

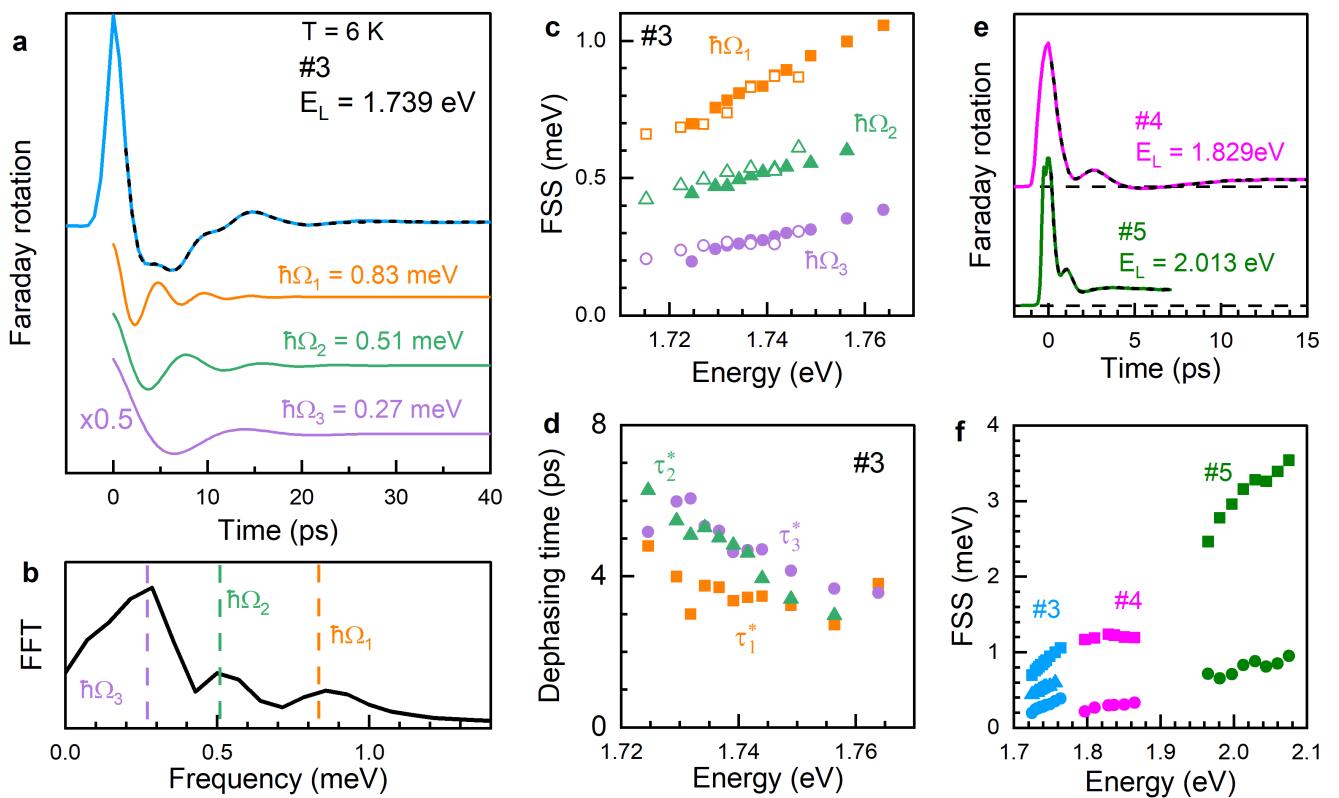


Рис. 6.3: Квантовые биения светлого экситона, измеренные при температуре $T = 6 \text{ K}$. Данные для образца $\#3$ получены с помощью пикосекундных лазерных импульсов, а для образцов $\#4$ и $\#5$ — с помощью фемтосекундных. (а) Экспериментальная динамика ФВ в образце $\#3$ (синяя линия). Чёрная пунктирная линия показывает аппроксимацию с помощью уравнения (6.1) с тремя осциллирующими компонентами, которые представлены ниже (оранжевая, зеленая и фиолетовая линии). (б) Спектр FFT динамики ФВ с панели (а), пунктирные вертикальные линии соответствуют энергиям компонент из аппроксимации уравнением (6.1). (с) Спектральная зависимость расщеплений тонкой структуры светлого экситона для образца $\#3$. Закрытые и открытые символы соответствуют данным, полученным с помощью ФВ в настоящей работе и фотонного эха в работе [129], соответственно. (д) Спектральная зависимость времён дефазировки квантовых биений для образца $\#3$. (е) Динамика ФВ, измеренная в образцах $\#4$ (розовая линия) и $\#5$ (зелёная линия). Чёрные пунктирные линии соответствуют уравнению (6.1) с параметрами $A_1 = 2A_3$, $A_2 = 0$, $\hbar\Omega_1 = 1.24 \text{ мэВ}$, $\hbar\Omega_1 = 0.29 \text{ мэВ}$, $\tau_1 = 1 \text{ пс}$, $\tau_3 = 3.6 \text{ пс}$ для образца $\#4$ и $A_1 = 2A_3$, $A_2 = 0$, $\hbar\Omega_1 = 3.16 \text{ мэВ}$, $\hbar\Omega_1 = 0.83 \text{ мэВ}$, $\tau_1 = 0.5 \text{ пс}$, $\tau_1 = 1 \text{ пс}$ для образца $\#5$. (ф) Спектральная зависимость энергий расщеплений тонкой структуры светлого экситона: в образцах $\#3$ (синий), $\#4$ (розовый) и $\#5$ (зеленый).

Динамики ФВ, измеренные с помощью фемтосекундных лазерных импульсов в образцах $\#4$ и $\#5$, показаны на рисунке 6.3(е). Они состоят из двух осциллирующих компонент, которые соответствуют энергетическим расщеплениям

0.29 мэВ, 1.24 мэВ для образца #4 при $E_L = 1.829$ эВ и 0.83 мэВ, 3.16 мэВ для образца #5 при $E_L = 2.013$ эВ. Компоненту с меньшей энергией мы относим к $\hbar\Omega_3$ в обозначениях использованных для образца #1, поскольку в противном случае соотношение $\hbar\Omega_1 = \hbar\Omega_2 + \hbar\Omega_3$ не выполняется. Ситуация с быстрой компонентой становится сложнее. Это может быть как $\hbar\Omega_1$, так и $\hbar\Omega_2$. Однако, из-за сильной дефазировки различие между энергиями $\hbar\Omega_1$ и $\hbar\Omega_2$ является трудноразрешимым. Таким образом, компонента с более высокой частотой может представлять собой «смесь» $\hbar\Omega_1$ и $\hbar\Omega_2$. Тем не менее, для простоты будем называть ее $\hbar\Omega_1$.

На рисунке 6.3(f) представлены измеренные энергии расщепления тонкой структуры для всех трёх изучаемых в данной главе образцов НК CsPbI_3 . Наблюдается следующая зависимость: увеличение энергии размерного квантования приводит к увеличению расщепления тонкой структуры с сотен мкэВ при $E_L = 1.72$ эВ до примерно 4 мэВ при 2.08 эВ.

Динамики ФВ, измеренные при различных температурах в образце #3, показаны на рисунке 6.4(a). В этом образце наблюдается большой сдвиг энергии экситонного резонанса с температурой, см. рисунок S2e в приложении к работе [108]. Следовательно, чтобы проводить измерения для НК примерно одинакового размера, энергия фотона лазерного излучения подстраивается для каждой температуры. E_L изменяется от 1.739 эВ при $T = 10$ К до 1.769 эВ при 70 К. Квантовые биения наблюдаются вплоть до 50 К. Динамика качественно остается неизменной при повышении температуры, а энергии расщепления тонкой структуры и времена дефазировки слабо зависят от температуры.

Температурная зависимость квантовых биений для НК меньшего размера (образец #5) показана на рисунке 6.4(b-d). Важно отметить, что спектральный диапазон, где наблюдаются квантовые биения, не смещается с температурой в этом образце. Таким образом, энергия фотона составляет 2.013 эВ для всех температур. Квантовые биения наблюдаются вплоть до температуры 150 К, см. рисунок 6.4(b). Энергии расщепления тонкой структуры уменьшаются в 2 – 3

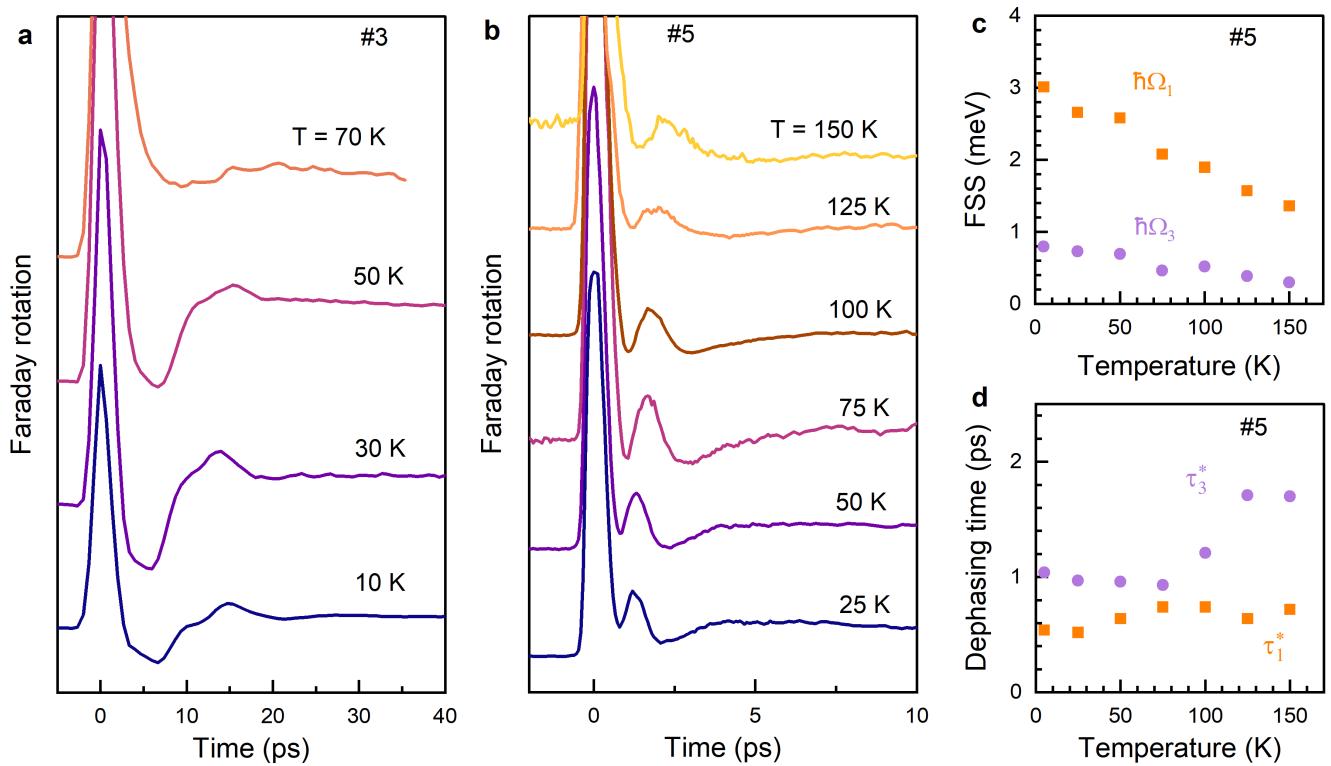


Рис. 6.4: Температурная зависимость квантовых биений светлых экситонов в НК CsPbI_3 . Были использованы пикосекундные и фемтосекундные лазерные импульсы для образцов #3 и #5, соответственно. (а) Динамики ФВ при различных температурах от 10 до 70 К в образце #3. При E_L повышается от 1.739 до 1.769 эВ с увеличением температуры. (б) Динамика ФВ при различных температурах от 25 до 150 К в образце #5 при постоянной $E_L = 2.013$ эВ. (с) Температурная зависимость энергий расщепления тонкой структуры. (д) Температурная зависимость времён дефазировки квантовых биений в образце #5.

раза с ростом температуры от 6 до 150 К (рисунок 6.4(с)). Такое поведение нельзя объяснить изменением размера адресуемых НК или перераспределением сигнала между различными компонентами. В работе [44] подобная температурная зависимость была объяснена изменением структуры кристаллической решётки. Удивительно, но времена дефазировки не зависят от температуры или даже растут с ней (рисунок 6.4(д)). Подобное поведение наблюдалось также для квантовых биений в НК CsPbBr_3 в работе [104].

В отличие от спиновой динамики электронов и дырок, квантовые биения светлых экситонов в НК свинцово-галоидных перовскитов могут также наблюдаться при использовании линейно поляризованной накачкой. Для детектирования как и ранее используется фарадеевское вращение. Угол между

линейными поляризациями накачки и зондирования выбран равным 45° . Обратите внимание, что при параллельных или ортогональных друг другу поляризациях накачки и зондирования сигнал не наблюдается. На рисунке 6.5(а) показана динамика для образца #3 в первые 40 пс, где наблюдаются квантовые биения. Красная пунктирная линия показывает кривую, использованную ранее для аппроксимации динамики ФВ на рисунке 6.3(а) (см. черную пунктирную линию). Форма полученного сигнала примерно совпадает с тем, что было получено ранее, но квантовые биения разрешаются хуже, чем при использовании циркулярно поляризованной накачки. Однако в конфигурации с линейно поляризованной накачкой мы возбуждаем не только суперпозицию светлых экситонных состояний, но и чистые $|X\rangle$, $|Y\rangle$ и $|Z\rangle$ состояния в некоторых НК, что приводит к оптическому выстраиванию экситонов. На рисунке 6.5(а) это можно наблюдать как неосциллирующую ступеньку при положительных задержках.

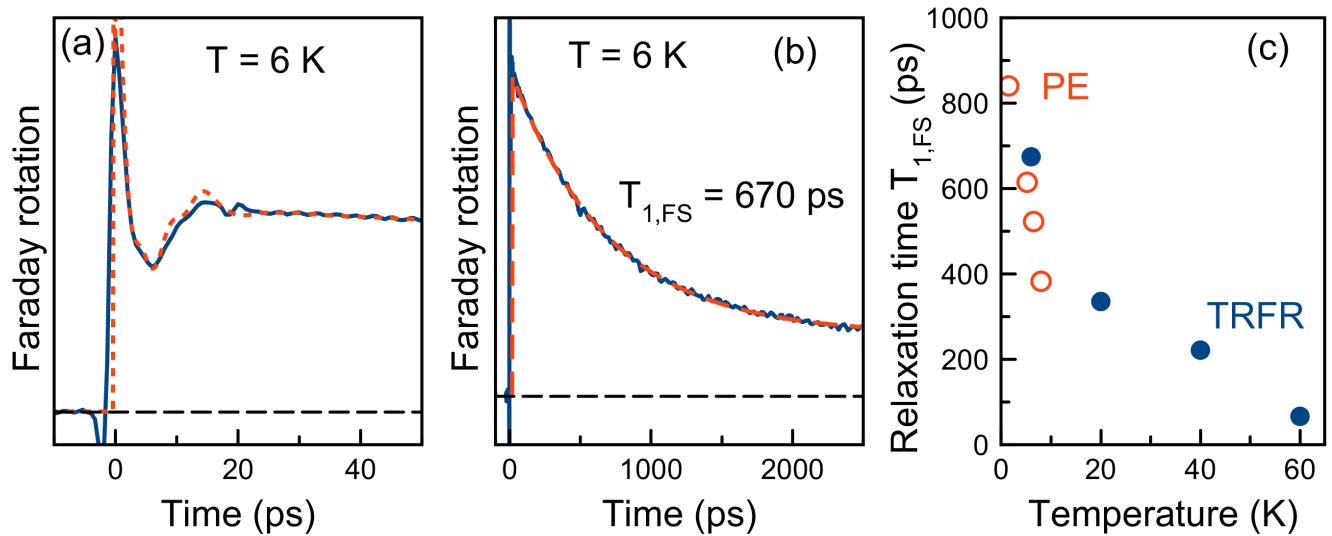


Рис. 6.5: Динамика ФВ, измеренная в образце #3 с линейно поляризованной накачкой и пикосекундными лазерными импульсами. Угол между линейными поляризациями накачки и зондирования составляет 45° . (а) Динамика ФВ в пикосекундном временном диапазоне. Красная пунктирная линия показывает аппроксимирующую функцию, использованную для динамики ФВ на рисунке 6.3(а). (б) Динамика ФВ в наносекундном временном диапазоне. Красная пунктирная линия показывает аппроксимацию экспоненциальной функцией со временем затухания $T_{1,FS} = 670 \text{ пс}$. (в) Температурная зависимость времени $T_{1,FS}$, измеренная с помощью фотонного эха (красные открытые точки) и ФВ (синие закрытые точки).

При больших временных задержках между импульсами накачки и зондирования оптическое выстраивание затухает со временем релаксации $T_{1,FS} = 670$ пс (рисунок 6.5(б)). На рисунке 6.5(с) показана температурная зависимость времени $T_{1,FS}$, которое быстро уменьшается с ростом температуры и составляет 70 пс при 60 К. При низких температурах время T_1 ограничено временем экситонной рекомбинации, которое не зависит от температуры, см. динамику ФЛ на рисунке 6.2. Следовательно, можно заключить, что сильная температурная зависимость $T_{1,FS}$ обусловлена ускорением релаксации внутри тонкой структуры.

6.3 Обсуждение полученных результатов

Квантовые биения светлого экситона в образце №3 были также измерены с помощью метода фотонного эха И.А. Акимовым и А.В. Трифоновым в работе [129]. Сравнение двух динамик показано на рисунке 6.6. Хорошо видно, что они почти полностью повторяют друг друга. Расщепления тонкой структуры, полученные с помощью фотонного эха, показаны на рисунке 6.3(с) открытыми символами и совпадают с результатами из данной работы.

Интересно сравнить расщепления, полученные в данной работе для НК CsPbI_3 в стеклянной матрице, с данными для коллоидных НК из литературы. Относительно большие НК CsPbI_3 с экситонными резонансами в диапазоне 1.73 – 1.83 эВ были изучены с помощью ФЛ одиночных НК, и были получены энергии расщепления тонкой структуры светлого экситона от 0.2 до 1 мэВ [61, 43]. Эти данные согласуются с результатами настоящей работы. Однако в ФЛ одиночных НК наблюдался большой разброс величин расщеплений для различных НК. Тонкая структура в НК CsPbI_3 также была исследована с помощью наблюдения квантовых биений в динамике пропускания с временным и поляризационным разрешениями. В работе [44] изучались квантовые биения

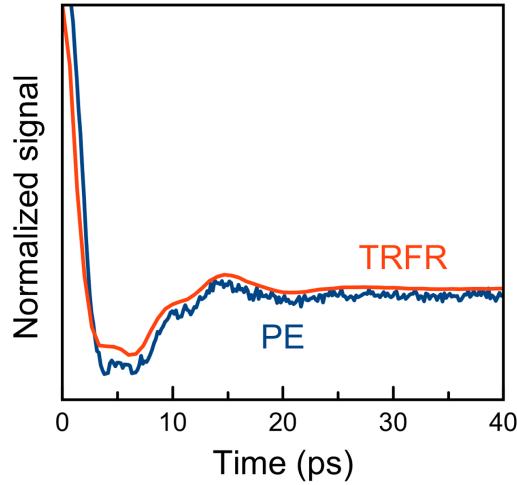


Рис. 6.6: Сравнение квантовых биений светлого экситона, полученных с помощью методов накачка зондирование с измерением фарадеевского вращения (TRFR, красная кривая) из настоящей работы и фотонного эха из работы [129] (PE, синяя кривая).

светлого экситона в НК размером от 4.9 до 7.9 нм при $T = 80$ К и наблюдалась только одна частота колебаний. В НК меньшего размера динамика, измеренная при энергии фотона лазерного излучения в 2.0 эВ имела частоту квантовых биений, соответствующую расщеплению в 1.6 мэВ. Это значение согласуется с нашим результатом для $\hbar\Omega_1$ в образце #5 при $T = 75$ К (рисунок 6.4(с)). В НК размером 7.9 нм динамика исследовалась при 1.85 эВ, и было получено расщепление величиной 0.5 мэВ. В работе [128] наблюдались квантовые биения с энергиями 0.25 и 1.2 мэВ при $E_L = 1.83$ эВ и $T = 1.7$ К. Эти значения практически совпадают с нашими результатами для образца #4. Также тонкая структура с характерными энергиями 0.24 и 1.8 мэВ была обнаружена методом когерентной многомерной спектроскопии при криогенных температурах для НК с экситонным резонансом вблизи 1.9 эВ [45]. Таким образом, тонкая структура светлого экситона в коллоидных НК и НК в стеклянной матрице близки друг к другу.

Также представляет интерес обсуждение времён, которые контролируют экситонную когерентность в изучаемых НК. Для этого полезно сравнить времена получаемые из динамики фарадеевского вращения и фотонного эха, чьи сигналы схематично показаны на рисунке 6.1(b,c). Для одиночного НК затуха-

ние квантовых биений контролируется временем внутритриплетной когерентности $T_{2,FS}$ (является аналогом спинового времени T_2). Однако в ансамблях НК с разбросом расщеплений тонкой структуры появляется неоднородная дефазировка и квантовые биения затухают со временем дефазировки $\tau_i^* \approx 5$ нс (аналог спинового времени T_2^*), которое может быть значительно короче, чем $T_{2,FS}$. Динамика фотонного эха (пунктирные линии на рисунке 6.1(с)) состоит из квантовых биений и монотонной составляющей, которые обе затухают со временем оптической когерентности $T_{2,O}$ в отдельном НК, однако неоднородное уширение влияет только на осциллирующую компоненту. Время $T_{2,O} \approx 300$ пс устанавливает нижний предел для времени $T_{2,FS} \geq T_{2,O}/2$. Следовательно, затухание квантовых биений светлого экситона, наблюдавшихся в настоящей работе, определяется только разбросом величин расщепления тонкой структуры, а не процессами энергетической релаксации, как это предполагалось в других работах [104, 45]. Верхний предел для $T_{2,FS}$ — это время релаксации $T_{1,FS} \approx 1$ нс, которое определяется рекомбинацией экситона и релаксацией между уровнями тонкой структуры. Важно отметить, что методы фотонного эха и накачки-зондирования дают близкие времена $T_{1,FS}$. Приблизительные масштабы для обсуждаемых времен показаны на рисунке 6.1(д).

6.4 Заключение по данной главе

В данной главе было показано, что метод накачка-зондирования с измерением фараадеевского вращения даёт детальную информацию о тонкой структуре светлого экситона в ансамбле НК свинцово-галоидных перовскитов посредством наблюдения квантовых биений. С помощью данного метода было показано, что расщепления, соответствующие тонкой структуре светлого экситона в НК CsPbI_3 в стеклянной матрице и коллоидных НК, близки друг к другу. Установлено, что величины расщеплений сильно зависят от температуры и размера НК.

Заключение

В настоящей работе проведено детальное экспериментальными исследованиями когерентной динамики носителей заряда и экситонов в нанокристаллах свинцово-галоидных перовскитов различного состава и размера с помощью метода накачка-зондирование с измерением ФВ или ФЭ. Это позволило получить информацию о *g*-факторах носителей заряда, временах спиновой дефазировки и релаксации, а также тонкой структуре экситонных состояний в НК CsPbBr₃ и CsPbI₃. Полученные экспериментальные данные были сопоставлены как с результатами других методов (ФЛ с временным разрешением, фотонное эхо), так и с существующими теоретическими моделями. Можно выделить следующие основные результаты данной работы:

1. Когерентная спиновая динамика электронов и дырок наблюдается в широком диапазоне температур, в том числе и при комнатной температуре, что свидетельствует о более слабых механизмах спиновой релаксации в НК свинцово-галоидных перовскитов по сравнению с большинством других полупроводниковых систем. Установлено, что при криогенных температурах времена спиновой дефазировки находятся в субнаносекундном диапазоне и определяются взаимодействием с флюктуациями ядерного спина и разбросом *g*-факторов. Также показано, что наблюдаемая динамика слабо зависит от метода изготовления НК: коллоидный синтез или синтез в стеклянной матрице.
2. Подробно исследованы зависимости электронного, дырочного и экситонного *g*-факторов от размера НК и температуры. Показано, что уменьшение размеров НК приводит к сильной перенормировке электронного *g*-фактора вследствие роста энергии размерного квантования и смешивания различных состояний внутри зоны проводимости. Такое поведение количественно

и качественно согласуется с DFT расчётом. Дырочный g -фактор демонстрирует противоположную тенденцию — рост при уменьшении размера НК. Однако было показано, что существующая на сегодняшний день теория способна правильно описать только знак изменения и далека количественно от экспериментальных значений. При этом сумма электронного и дырочного g -факторов, соответствующая g -фактору светлого экситона, остаётся почти постоянной $g_{BX} \approx 2.2$. При изменении температуры электронный g -фактор уменьшается, а дырочный увеличивается. Наблюдаемая перенормировка с температурой не связана с температурным изменением ширины запрещённой зоны.

3. Важной частью работы является исследование взаимодействия спинов носителей заряда с ядерной спиновой системой. Впервые для перовскитов экспериментально наблюдалась прецессия электронных и дырочных спинов в случайно распределённом сверхтонком поле ядерных флюктуаций. Установлено, что для дырок характерная энергия сверхтонкого взаимодействия составляет $3 - 5$ мкэВ, а для электронов — около 1 мкэВ. Показано, что для электрона сверхтонкое взаимодействие происходит в основном с ядрами йода. Соответствующая константа сверхтонкого взаимодействия была оценена в 190 мкэВ, что согласуется с литературными данными.
4. В НК CsPbI_3 в динамике ФВ на пикосекундном временном масштабе наблюдаются квантовые биения на тонкой структуре светлого экситона. Впервые обнаружены биения между всеми тремя уровнями тонкой структуры светлого экситона, что и ожидается в случае орторомбической фазы кристаллической решётки. Частоты биений соответствуют энергетическим расщеплениям уровней тонкой структуры. Показано, что их величина растёт при уменьшении размера НК, уменьшается с повышением температуры и находится в диапазоне от 0.2 до 4 мэВ.

Полученные результаты имеют фундаментальное значение для понимания

процессов когерентного управления спином в твердотельных системах нового типа — свинцово-галоидных перовскитах. Полученные данные могут помочь применению данных материалов в устройствах оптоэлектроники, фотоники, спинtronики и квантовых источниках света.

Благодарности

В заключение хотелось бы выразить благодарности людям, которые помогли в подготовке данной диссертации. В первую очередь автор выражает глубокую благодарность своему научному руководителю Яковлеву Дмитрию Робертовичу за рекомендованное направление исследования и помошь в его выполнении. Отдельно автор признателен Белых Василию Валерьевичу за обучение экспериментальным методам и неоценимую поддержку.

Автор также признателен своим коллегам по лаборатории спиновой физики двумерных материалов Жукову Евгению Алексеевичу, Скорикову Михаилу Львовичу, Кулебякиной Евгении Владимировне, Цветкову Виталию Анатольевичу, Николаеву Сергею Николаевичу и Кунцевичу Александру Юрьевичу за помошь в работе, плодотворное обсуждение результатов, ценные советы и замечания.

Автор выражает благодарность Кузнецовой Марии Сергеевне из Санкт-Петербургского Государственного Университета и Колобковой Елене Вячеславовне из Университета ИТМО за предоставленные НК первовскитов в стеклянной матрице.

Также автор благодарен Нестоклону Михаилу Олеговичу из Технического Университета Дортмунда и Кавокину Кириллу Витальевичу из Санкт-Петербургского Государственного Университета за обсуждение результатов и разработку теоретических моделей, представленных в данной работе.

Также автор благодарен своей семье, в первую очередь супруге, за поддержку на всех этапах выполнения работы.

Список сокращений и условных обозначений

Сокращения

НК — нанокристалл или нанокристаллы.

ФЛ (PL) — фотолюминесценция.

ФИАН — Физический институт имени П. Н. Лебедева Российской академии наук.

ФЭ (FE) — фарадеевская эллиптичность.

ФВ (FR) — фарадеевское вращение.

PRC — кривая восстановления поляризации.

Lock-in — синхронный усилитель.

FWHM — полная ширина на полуысоте.

MER — модель спиновой дефазировки Меркулова, Эфроса и Розена.

DFT — теория функционала плотности.

FSS — расщепление тонкой структуры светлого экситона.

FFT — быстрое преобразование Фурье.

TRFR — фарадеевское вращение с временным разрешением.

РЕ — фотонное эхо.

Условные обозначения

k — квазимпульс электрона в кристалле.

E_g — ширина запрещённой зоны.

m_{eff} — эффективная масса носителя заряда.

d — размер НК.

J — квантовое число полного углового момента.

m_j — квантовое число проекции углового момента.

$\sigma_{+(-)}$ — правая (левая) циркулярная поляризация.

S_z — проекция спиновой поляризации на оптическую ось.

θ — угол фарадеевского вращения плоскости поляризации.

B — магнитное поле.

μ_B — магнетон Бора.

$g_{\alpha\beta}$ — g -тензор.

g — g -фактор Ланде.

p — матричный элемент оператора импульса между валентной зоной и зоной проводимости.

Δ_{so} — величина спин-орбитального расщепления зоны проводимости.

Δ_g — вклад дальних зон в g -фактор.

s — оператор спина электрона.

ω_L — угловая частота Лармора.

S — спин усредненный по ансамблю частиц.

τ_s — время спиновой релаксации носителей заряда.

T_1 — время продольной спиновой релаксации.

T_2 — время спиновой когерентности

T_2^* — время спиновой дефазировки.

Δg — ширина разброса g -факторов носителей заряда.

τ_p — время свободного пробега носителя заряда.

$\Delta T/T$ — дифференциальное пропускание.

P_{oo} — степень оптической ориентации.

E_L — энергия фотона лазерного излучения.

T — температура.

S_0 — амплитуда осцилляций сигнала ФВ, соответствующая спиновой прерцессии носителей заряда.

B_V — магнитное поле приложенное в геометрии Фойгта.

B_N — эффективное ядерное магнитное поле.

B_S — сумма ядерного и внешнего магнитных полей.

n — единичный вектор направления поля **B_S**.

S_{st} — стационарная компонента спиновой поляризации.

τ_s^* — время затухания спиновой динамики без учета взаимодействия с ядерными спиновыми флюктуациями.

ω_N — угловая частота Лармора спиновой прецессии носителей заряда в ядерном сверхтонком магнитном поле.

Δ_B — дисперсия распределения ядерного сверхтонкого магнитного поля.

Δ_E — дисперсия распределения энергии сверхтонкого взаимодействия носителей заряда с ядрами.

T_Δ — эффективное время спиновой дефазировки носителей заряда в модели MER.

I — ядерное спиновое число.

α — распространённость изотопа.

a_0 — постоянная решётки.

V_L — объём локализации носителя заряда.

N_L — количество ядер в объёме V_L , с которыми взаимодействует носитель заряда.

A_h — константа сверхтонкого взаимодействия дырки с ядрами свинца.

$|C_{Pb}^s|^2$ — вклад внешней s -орбитали свинца в волновую функцию дырки в валентной зоне.

V_{NC} — объём НК.

A_{Pb}^p — константа сверхтонкого взаимодействия для внешней p -орбитали свинца.

$|C_{Pb}^p|^2$ — вклад внешней p -орбитали свинца в волновую функцию электрона в зоне проводимости.

A_I^s — константа сверхтонкого взаимодействия для внешней s -орбитали йода.

$|C_I^s|^2$ — вклад внешней s -орбитали йода в волновую функцию электрона в зоне проводимости.

$\delta_{XY}, \delta_{XZ}, \delta_{YZ}$ — величины тонкого расщепления светлого экситона.

τ_i^* — времена дефазировки квантовых биений светлого экситона.

$T_{2,O}$ — время оптической когерентности.

$T_{2,FS}$ — время когерентности тонкой структуры.

$T_{1,FS}$ — время релаксации населённости уровней тонкой структуры светлого экситона.

τ_X — время рекомбинации экситона.

Ω_i — частоты квантовых биений светлого экситона.

A_i — амплитуды ФВ различных компонент квантовых биений светлого экситона.

Публикации автора по теме диссертации

- A1. *Meliakov S. R.* Coherent spin dynamics of electrons in CsPbBr₃ perovskite nanocrystals at room temperature / S. R. Meliakov, E. A. Zhukov, E. V. Kulebyakina, V. V. Belykh, D. R. Yakovlev // *Nanomaterials*. — 2023. — Vol. 13, no. 17. — P. 2454.
- A2. *Meliakov S. R.* Coherent spin dynamics of electrons in CdSe colloidal nanoplatelets / S. R. Meliakov, V. V. Belykh, I. V. Kalitukha, A. A. Golovatenko, A. Di Giacomo, I. Moreels, A. V. Rodina, D. R. Yakovlev // *Nanomaterials*. — 2023. — Vol. 13, no. 23. — P. 3077.
- A3. *Meliakov S. R.* Temperature dependence of the electron and hole Landé *g*-factors in CsPbI₃ nanocrystals embedded in a glass matrix / S. R. Meliakov, E. A. Zhukov, V. V. Belykh, M. O. Nestoklon, E. V. Kolobkova, M. S. Kuznetsova, M. Bayer, D. R. Yakovlev // *Nanoscale*. — 2024. — Vol. 16, no. 46. — P. 21496–21505.
- A4. *Meliakov S. R.* Hole spin precession and dephasing induced by nuclear hyperfine fields in CsPbBr₃ and CsPb(Cl,Br)₃ nanocrystals in a glass matrix / S. R. Meliakov, V. V. Belykh, E. A. Zhukov, E. V. Kolobkova, M. S. Kuznetsova, M. Bayer, D. R. Yakovlev // *Physical Review B*. — 2024. — Vol. 110, no. 23. — P. 235301.
- A5. *Meliakov S. R.* Landé *g*-factors of electrons and holes strongly confined in CsPbI₃ perovskite nanocrystals in glass / S. R. Meliakov, E. A. Zhukov, V. V. Belykh, M. O. Nestoklon, E. V. Kolobkova, M. S. Kuznetsova, M. Bayer, D. R. Yakovlev // *Nanoscale*. — 2025. — Vol. 17, no 11. — P. 6522–6529.
- A6. *Meliakov S. R.* Hyperfine interaction of electrons confined in CsPbI₃

nanocrystals with nuclear spin fluctuations / S. R. Meliakov, E .A. Zhukov, V. V. Belykh, K. V. Kavokin, M. O. Nestoklon, E. V. Kolobkova, M. S. Kuznetsova, M. Bayer, D. R. Yakovlev// *Physical Review B.* — 2026. — Vol. 113, no. 3. — P. 035304.

Список литературы

1. *Jena A. K.* Halide perovskite photovoltaics: background, status, and future prospects / A. K. Jena, A. Kulkarni, T. Miyasaka // *Chemical Reviews*. — 2019. — Vol. 119, no. 5. — P. 3036–3103.
2. *Vinattieri A.* Halide Perovskites for Photonics / A. Vinattieri, G. Giorgi et al. — AIP Publishing Melville, NY, 2021.
3. *Vardeny Z. V.* Hybrid Organic Inorganic Perovskites: Physical Properties and Applications (in 4 Volumes) / Z. V. Vardeny, M. C. Beard. — World Scientific, 2022. — Vol. 18.
4. *Wang R.* Prospects for metal halide perovskite-based tandem solar cells / R. Wang, T. Huang, J. Xue, J. Tong, K. Zhu, Y. Yang // *Nature Photonics*. — 2021. — Vol. 15, no. 6. — P. 411–425.
5. *Li J.* Review on recent progress of lead-free halide perovskites in optoelectronic applications / J. Li, J. Duan, X. Yang, Y. Duan, P. Yang, Q. Tang // *Nano Energy*. — 2021. — Vol. 80. — P. 105526.
6. *Zhang L.* Halide perovskite materials for energy storage applications / L. Zhang, J. Miao, J. Li, Q. Li // *Advanced Functional Materials*. — 2020. — Vol. 30, no. 40. — P. 2003653.
7. *Park Y.* Metal halide perovskite-based memristors for emerging memory applications / Y. Park, J.-S. Lee // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. — 2022. — Vol. 13, no. 24. — P. 5638–5647.
8. *Vasilopoulou M.* Neuromorphic computing based on halide perovskites / M. Vasilopoulou, A. R. b. Mohd Yusoff, Y. Chai, M.-A. Kourtis, T. Matsushi-

- ma, N. Gasparini, R. Du, F. Gao, M. K. Nazeeruddin, T. D. Anthopoulos et al. // *Nature Electronics*. — 2023. — Vol. 6, no. 12. — P. 949–962.
9. *Kakavelakis G.* Metal halide perovskites for high-energy radiation detection / G. Kakavelakis, M. Gedda, A. Panagiotopoulos, E. Kymakis, T. D. Anthopoulos, K. Petridis // *Advanced Science*. — 2020. — Vol. 7, no. 22. — P. 2002098.
 10. *Kim H.* Halide perovskites for applications beyond photovoltaics / H. Kim, J. S. Han, J. Choi, S. Y. Kim, H. W. Jang // *Small Methods*. — 2018. — Vol. 2, no. 3. — P. 1700310.
 11. *Mao L.* Two-dimensional hybrid halide perovskites: principles and promises / L. Mao, C. C. Stoumpos, M. G. Kanatzidis // *Journal of the American Chemical Society*. — 2018. — Vol. 141, no. 3. — P. 1171–1190.
 12. *Akkerman Q. A.* Controlling the nucleation and growth kinetics of lead halide perovskite quantum dots / Q. A. Akkerman, T. P. Nguyen, S. C. Boehme, F. Montanarella, D. N. Dirin, P. Wechsler, F. Beiglböck, G. Rainò, R. Erni, C. Katan et al. // *Science*. — 2022. — Vol. 377, no. 6613. — P. 1406–1412.
 13. *Bujalance C.* Strong light–matter coupling in lead halide perovskite quantum dot solids / C. Bujalance, L. Caliò, D. N. Dirin, D. O. Tiede, J. F. Galisteo-López, J. Feist, F. J. García-Vidal, M. V. Kovalenko, H. Míguez // *ACS nano*. — 2024. — Vol. 18, no. 6. — P. 4922–4931.
 14. *Kolobkova E.* Perovskite CsPbX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) nanocrystals in fluorophosphate glasses / E. Kolobkova, M. Kuznetsova, N. Nikonorov // *Journal of Non-Crystalline Solids*. — 2021. — Vol. 563. — P. 120811.
 15. *Nestoklon M.* Optical orientation and alignment of excitons in ensembles of inorganic perovskite nanocrystals / M. Nestoklon, S. Goupalov, R. Dzhioev, O. Ken, V. Korenev, Y. G. Kusrayev, V. Sapega, C. de Weerd, L. Gomez,

- T. Gregorkiewicz et al. // *Physical Review B*. — 2018. — Vol. 97, no. 23. — P. 235304.
16. *Kopteva N. E.* Highly-polarized emission provided by giant optical orientation of exciton spins in lead halide perovskite crystals / N. E. Kopteva, D. R. Yakovlev, E. Yalcin, I. A. Akimov, M. O. Nestoklon, M. M. Glazov, M. Kotur, D. Kudlacik, E. A. Zhukov, E. Kirstein et al. // *Advanced Science*. — 2024. — Vol. 11, no. 31. — P. 2403691.
 17. *Cannesson D.* Negatively charged and dark excitons in CsPbBr_3 perovskite nanocrystals revealed by high magnetic fields / D. Cannesson, E. V. Shornikova, D. R. Yakovlev, T. Rogge, A. A. Mitioglu, M. V. Ballottin, P. C. Christianen, E. Lhuillier, M. Bayer, L. Biadala // *Nano Letters*. — 2017. — Vol. 17, no. 10. — P. 6177–6183.
 18. *Crane M. J.* Coherent spin precession and lifetime-limited spin dephasing in CsPbBr_3 perovskite nanocrystals / M. J. Crane, L. M. Jacoby, T. A. Cohen, Y. Huang, C. K. Luscombe, D. R. Gamelin // *Nano Letters*. — 2020. — Vol. 20, no. 12. — P. 8626–8633.
 19. *Grigoryev P. S.* Coherent Spin Dynamics of Electrons and Holes in CsPbBr_3 Colloidal Nanocrystals / P. S. Grigoryev, V. V. Belykh, D. R. Yakovlev, E. Lhuillier, M. Bayer // *Nano Letters*. — 2021. — Vol. 21, no. 19. — P. 8481–8487.
 20. *Lin X.* Room-temperature coherent optical manipulation of hole spins in solution-grown perovskite quantum dots / X. Lin, Y. Han, J. Zhu, K. Wu // *Nature Nanotechnology*. — 2023. — Vol. 18, no. 2. — P. 124–130.
 21. *Kirstein E.* Mode locking of hole spin coherences in $\text{CsPb}(\text{Cl},\text{Br})_3$ perovskite nanocrystals / E. Kirstein, N. Kopteva, D. Yakovlev, E. Zhukov, E. Kolobkova,

- M. Kuznetsova, V. Belykh, I. Yugova, M. Glazov, M. Bayer et al. // *Nature Communications*. — 2023. — Vol. 14, no. 1. — P. 699.
22. *Strohmair S.* Spin polarization dynamics of free charge carriers in CsPbI₃ nanocrystals / S. Strohmair, A. Dey, Y. Tong, L. Polavarapu, B. J. Bohn, J. Feldmann // *Nano Letters*. — 2020. — Vol. 20, no. 7. — P. 4724–4730.
 23. *Greilich A.* Mode locking of electron spin coherences in singly charged quantum dots / A. Greilich, D. Yakovlev, A. Shabaev, A. L. Efros, I. Yugova, R. Oulton, V. Stavarache, D. Reuter, A. Wieck, M. Bayer // *Science*. — 2006. — Vol. 313, no. 5785. — P. 341–345.
 24. *Meliakov S. R.* Millisecond spin coherence of electrons in semiconducting perovskites revealed by spin mode locking / S. R. Meliakov, E. A. Zhukov, V. V. Belykh, D. R. Yakovlev, B. Turedi, M. V. Kovalenko, M. Bayer // *arXiv preprint arXiv:2601.20768*. — 2026.
 25. *Belykh V. V.* Submillisecond spin relaxation in CsPb(Cl,Br)₃ perovskite nanocrystals in a glass matrix / V. V. Belykh, M. L. Skorikov, E. V. Kulebyakina, E. V. Kolobkova, M. S. Kuznetsova, M. M. Glazov, D. R. Yakovlev // *Nano Letters*. — 2022. — Vol. 22, no. 11. — P. 4583–4588.
 26. *Kirstein E.* The Landé factors of electrons and holes in lead halide perovskites: universal dependence on the band gap / E. Kirstein, D. R. Yakovlev, M. M. Glazov, E. A. Zhukov, D. Kudlacik, I. V. Kalitukha, V. F. Sapega, G. S. Dimitriev, M. A. Semina, M. O. Nestoklon et al. // *Nature Communications*. — 2022. — Vol. 13, no. 1. — P. 3062.
 27. *Kopteva N. E.* Weak dispersion of exciton Landé factor with band gap energy in lead halide perovskites: Approximate compensation of the electron and hole dependences / N. E. Kopteva, D. R. Yakovlev, E. Kirstein, E. A. Zhukov, D. Kud-

lacik, I. V. Kalitukha, V. F. Sapega, O. Hordiichuk, D. N. Dirin, M. V. Kovalenko et al. // *Small*. — 2024. — Vol. 20, no. 16. — P. 2300935.

28. *Nestoklon M. O.* Tailoring the electron and hole Landé factors in lead halide perovskite nanocrystals by quantum confinement and halide exchange / M. O. Nestoklon, E. Kirstein, D. R. Yakovlev, E. A. Zhukov, M. M. Glazov, M. A. Semina, E. L. Ivchenko, E. V. Kolobkova, M. S. Kuznetsova, M. Bayer // *Nano Letters*. — 2023. — Vol. 23, no. 17. — P. 8218–8224.
29. *Stepanenko D.* Enhancement of electron spin coherence by optical preparation of nuclear spins / D. Stepanenko, G. Burkard, G. Giedke, A. Imamoglu // *Physical Review Letters*. — 2006. — Vol. 96, no. 13. — P. 136401.
30. *Chekhovich E.* Nuclear spin effects in semiconductor quantum dots / E. Chekhovich, M. Makhonin, A. Tartakovskii, A. Yacoby, H. Bluhm, K. Nowack, L. Vandersypen // *Nature Materials*. — 2013. — Vol. 12, no. 6. — P. 494–504.
31. *Bechtold A.* Three-stage decoherence dynamics of an electron spin qubit in an optically active quantum dot / A. Bechtold, D. Rauch, F. Li, T. Simmet, P.-L. Ardel, A. Regler, K. Müller, N. A. Sinitsyn, J. J. Finley // *Nature Physics*. — 2015. — Vol. 11, no. 12. — P. 1005–1008.
32. *Abobeih M. H.* One-second coherence for a single electron spin coupled to a multi-qubit nuclear-spin environment / M. H. Abobeih, J. Cramer, M. A. Bakker, N. Kalb, M. Markham, D. J. Twitchen, T. H. Taminiau // *Nature Communications*. — 2018. — Vol. 9, no. 1. — P. 2552.
33. *Merkulov I.* Electron spin relaxation by nuclei in semiconductor quantum dots / I. Merkulov, A. L. Efros, M. Rosen // *Physical Review B*. — 2002. — Vol. 65, no. 20. — P. 205309.

34. *Liang P.* Room-temperature electron spin dynamics of Ce³⁺ ions in a YAG crystal / P. Liang, R. Hu, C. Chen, V. Belykh, T. Jia, Z. Sun, D. Feng, D. Yakovlev, M. Bayer // *Applied Physics Letters*. — 2017. — Vol. 110, no. 22.
35. *Kirstein E.* Lead-dominated hyperfine interaction impacting the carrier spin dynamics in halide perovskites / E. Kirstein, D. R. Yakovlev, M. M. Glazov, E. Evers, E. A. Zhukov, V. V. Belykh, N. E. Kopteva, D. Kudlacik, O. Nazarenko, D. N. Dirin et al. // *Advanced Materials*. — 2022. — Vol. 34, no. 1. — P. 2105263.
36. *Kudlacik D.* Optical spin orientation of localized electrons and holes interacting with nuclei in a FA_{0.9}Cs_{0.1}PbI_{2.8}Br_{0.2} perovskite crystal / D. Kudlacik, N. E. Kopteva, M. Kotur, D. R. Yakovlev, K. V. Kavokin, C. Harkort, M. Karzel, E. A. Zhukov, E. Evers, V. V. Belykh et al. // *ACS Photonics*. — 2024. — Vol. 11, no. 7. — P. 2757–2769.
37. *Kirstein E.* Spin dynamics of electrons and holes interacting with nuclei in MAPbI₃ perovskite single crystals / E. Kirstein, D. R. Yakovlev, E. A. Zhukov, J. Höcker, V. Dyakonov, M. Bayer // *ACS Photonics*. — 2022. — Vol. 9, no. 4. — P. 1375–1384.
38. *Kirstein E.* The squeezed dark nuclear spin state in lead halide perovskites / E. Kirstein, D. S. Smirnov, E. A. Zhukov, D. R. Yakovlev, N. E. Kopteva, D. Dirin, O. Hordiichuk, M. V. Kovalenko, M. Bayer // *Nature Communications*. — 2023. — Vol. 14, no. 1. — P. 6683.
39. *Belykh V. V.* Coherent spin dynamics of electrons and holes in CsPbBr₃ perovskite crystals / V. V. Belykh, D. R. Yakovlev, M. M. Glazov, P. S. Grigoryev, M. Hussain, J. Rautert, D. N. Dirin, M. V. Kovalenko, M. Bayer // *Nature Communications*. — 2019. — Vol. 10, no. 1. — P. 673.
40. *Zhu J.* Coherent phenomena and dynamics of lead halide perovskite nanocrystals / J. Zhu, D. R. Yakovlev, M. M. Glazov, E. A. Zhukov, M. Bayer // *Journal of the American Chemical Society*. — 2023. — Vol. 145, no. 1. — P. 100–109.

- tals for quantum information technologies / J. Zhu, Y. Li, X. Lin, Y. Han, K. Wu // *Nature Materials*. — 2024. — Vol. 23, no. 8. — P. 1027–1040.
41. *Zhu C.* Single-photon superradiance in individual caesium lead halide quantum dots / C. Zhu, S. C. Boehme, L. G. Feld, A. Moskalenko, D. N. Dirin, R. F. Mahrt, T. Stöferle, M. I. Bodnarchuk, A. L. Efros, P. C. Sercel et al. // *Nature*. — 2024. — Vol. 626, no. 7999. — P. 535–541.
 42. *Tamarat P.* The ground exciton state of formamidinium lead bromide perovskite nanocrystals is a singlet dark state / P. Tamarat, M. I. Bodnarchuk, J.-B. Trebbia, R. Erni, M. V. Kovalenko, J. Even, B. Lounis // *Nature Materials*. — 2019. — Vol. 18, no. 7. — P. 717–724.
 43. *Hou L.* Revealing the exciton fine structure in lead halide perovskite nanocrystals / L. Hou, P. Tamarat, B. Lounis // *Nanomaterials*. — 2021. — Vol. 11, no. 4. — P. 1058.
 44. *Han Y.* Lattice distortion inducing exciton splitting and coherent quantum beating in CsPbI₃ perovskite quantum dots / Y. Han, W. Liang, X. Lin, Y. Li, F. Sun, F. Zhang, P. C. Sercel, K. Wu // *Nature Materials*. — 2022. — Vol. 21, no. 11. — P. 1282–1289.
 45. *Liu A.* Multidimensional coherent spectroscopy reveals triplet state coherences in cesium lead-halide perovskite nanocrystals / A. Liu, D. B. Almeida, L. G. Bonato, G. Nagamine, L. F. Zagonel, A. F. Nogueira, L. A. Padilha, S. Cundiff // *Science Advances*. — 2021. — Vol. 7, no. 1. — P. eabb3594.
 46. *Kovalenko M. V.* Properties and potential optoelectronic applications of lead halide perovskite nanocrystals / M. V. Kovalenko, L. Protesescu, M. I. Bodnarchuk // *Science*. — 2017. — Vol. 358, no. 6364. — P. 745–750.
 47. *Nestoklon M.* Tight-binding description of inorganic lead halide perovskites in

cubic phase / M. Nestoklon // *Computational Materials Science*. — 2021. — Vol. 196. — P. 110535.

48. Meliakov S. R. Hyperfine interaction of electrons confined in CsPbI₃ nanocrystals with nuclear spin fluctuations / S. R. Meliakov, E. A. Zhukov, V. V. Belykh, K. V. Kavokin, M. O. Nestoklon, E. V. Kulebyakina, M. L. Skorikov, E. V. Kolobkova, M. S. Kuznetsova, M. Bayer, D. R. Yakovlev // *Physical Review B*. — 2026. — Vol. 113, no. 3. — P. 035304.
49. Ashcroft N. W. Solid state / N. W. Ashcroft, N. D. Mermin // *Physics (New York: Holt, Rinehart and Winston) Appendix C*. — 1976. — Vol. 1.
50. Glazov M. M. Electron & Nuclear Spin Dynamics in Semiconductor Nanostructures / M. M. Glazov. — Oxford University Press, 2018. — Vol. 23.
51. Yu C.-J. Advances in modelling and simulation of halide perovskites for solar cell applications / C.-J. Yu // *Journal of Physics: Energy*. — 2019. — Vol. 1, no. 2. — P. 022001.
52. Protesescu L. Nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX₃, X=Cl, Br, and I): novel optoelectronic materials showing bright emission with wide color gamut / L. Protesescu, S. Yakunin, M. I. Bodnarchuk, F. Krieg, R. Caputo, C. H. Hendon, R. X. Yang, A. Walsh, M. V. Kovalenko // *Nano Letters*. — 2015. — Vol. 15, no. 6. — P. 3692–3696.
53. Sichert J. A. Quantum size effect in organometal halide perovskite nanoplatelets / J. A. Sichert, Y. Tong, N. Mutz, M. Vollmer, S. Fischer, K. Z. Milowska, R. García Cortadella, B. Nickel, C. Cardenas-Daw, J. K. Stolarczyk et al. // *Nano Letters*. — 2015. — Vol. 15, no. 10. — P. 6521–6527.
54. Dong Y. Precise control of quantum confinement in cesium lead halide perovskite quantum dots via thermodynamic equilibrium / Y. Dong, T. Qiao,

- D. Kim, D. Parobek, D. Rossi, D. H. Son // *Nano Letters*. — 2018. — Vol. 18, no. 6. — P. 3716–3722.
55. *Krieg F.* Monodisperse long-chain sulfobetaine-capped CsPbBr₃ nanocrystals and their superfluorescent assemblies / F. Krieg, P. C. Sercel, M. Burian, H. Andrusiv, M. I. Bodnarchuk, T. Stöferle, R. F. Mahrt, D. Naumenko, H. Amenitsch, G. Rainò et al. // *ACS Central Science*. — 2020. — Vol. 7, no. 1. — P. 135–144.
56. *Zhao Q.* Size-dependent lattice structure and confinement properties in CsPbI₃ perovskite nanocrystals: negative surface energy for stabilization / Q. Zhao, A. Hazarika, L. T. Schelhas, J. Liu, E. A. Gaulding, G. Li, M. Zhang, M. F. Toney, P. C. Sercel, J. M. Luther // *ACS Energy Letters*. — 2019. — Vol. 5, no. 1. — P. 238–247.
57. *Bester G.* Pseudopotential calculation of the excitonic fine structure of million-atom self-assembled In_(1-x)Ga_xAs/GaAs quantum dots / G. Bester, S. Nair, A. Zunger // *Physical Review B*. — 2003. — Vol. 67, no. 16. — P. 161306.
58. *Nirmal M.* Observation of the dark exciton in CdSe quantum dots / M. Nirmal, D. Norris, M. Kuno, M. Bawendi, A. L. Efros, M. Rosen // *SPIE milestone series*. — 2005. — Vol. 180. — P. 174–177.
59. *Yin C.* Bright-exciton fine-structure splittings in single perovskite nanocrystals / C. Yin, L. Chen, N. Song, Y. Lv, F. Hu, C. Sun, W. W. Yu, C. Zhang, X. Wang, Y. Zhang et al. // *Physical Review Letters*. — 2017. — Vol. 119, no. 2. — P. 026401.
60. *Lv B.* Probing permanent dipole moments and removing exciton fine structures in single perovskite nanocrystals by an electric field / B. Lv, T. Zhu, Y. Tang, Y. Lv, C. Zhang, X. Wang, D. Shu, M. Xiao // *Physical Review Letters*. — 2021. — Vol. 126, no. 19. — P. 197403.

61. *Tamarat P.* The dark exciton ground state promotes photon-pair emission in individual perovskite nanocrystals / P. Tamarat, L. Hou, J.-B. Trebbia, A. Swarnkar, L. Biadala, Y. Louyer, M. I. Bodnarchuk, M. V. Kovalenko, J. Even, B. Lounis // *Nature Communications*. — 2020. — Vol. 11, no. 1. — P. 6001.
62. *Tamarat P.* Universal scaling laws for charge-carrier interactions with quantum confinement in lead-halide perovskites / P. Tamarat, E. Prin, Y. Berezovska, A. Moskalenko, T. P. T. Nguyen, C. Xia, L. Hou, J.-B. Trebbia, M. Zacharias, L. Pedesseau et al. // *Nature Communications*. — 2023. — Vol. 14, no. 1. — P. 229.
63. *Fu M.* Neutral and charged exciton fine structure in single lead halide perovskite nanocrystals revealed by magneto-optical spectroscopy / M. Fu, P. Tamarat, H. Huang, J. Even, A. L. Rogach, B. Lounis // *Nano Letters*. — 2017. — Vol. 17, no. 5. — P. 2895–2901.
64. *Baranowski M.* Giant fine structure splitting of the bright exciton in a bulk MAPbBr_3 single crystal / M. Baranowski, K. Galkowski, A. Surrente, J. Urban, Ł. Kłopotowski, S. Maćkowski, D. K. Maude, R. Ben Aich, K. Boujdaria, M. Chamarro et al. // *Nano Letters*. — 2019. — Vol. 19, no. 10. — P. 7054–7061.
65. *Lampel G.* Nuclear dynamic polarization by optical electronic saturation and optical pumping in semiconductors / G. Lampel // *Physical Review Letters*. — 1968. — Vol. 20, no. 10. — P. 491.
66. *Greilich A.* Optical control of spin coherence in singly charged (In, Ga) As/GaAs quantum dots / A. Greilich, R. Oulton, E. Zhukov, I. Yugova, D. Yakovlev, M. Bayer, A. Shabaev, A. L. Efros, I. Merkulov, V. Stavarache et al. // *Physical Review Letters*. — 2006. — Vol. 96, no. 22. — P. 227401.
67. *Golubev V.* Nonparabolicity and anisotropy of the electron energy spectrum in

GaAs / V. Golubev, V. Ivanov-Omskii, I. Minervin, A. Osutin, D. Polyakov // *Zhurnal Eksperimental'noi i Teoreticheskoi Fiziki.* — 1985. — Vol. 88, no. 6. — P. 2052–62.

68. Roth L. M. Theory of optical magneto-absorption effects in semiconductors / L. M. Roth, B. Lax, S. Zwerdling // *Physical Review.* — 1959. — Vol. 114, no. 1. — P. 90.
69. Odenthal P. Spin-polarized exciton quantum beating in hybrid organic–inorganic perovskites / P. Odenthal, W. Talmadge, N. Gundlach, R. Wang, C. Zhang, D. Sun, Z.-G. Yu, Z. Valy Vardeny, Y. S. Li // *Nature Physics.* — 2017. — Vol. 13, no. 9. — P. 894–899.
70. Galkowski K. Determination of the exciton binding energy and effective masses for methylammonium and formamidinium lead tri-halide perovskite semiconductors / K. Galkowski, A. Mitioglu, A. Miyata, P. Plochocka, O. Portugall, G. E. Eperon, J. T.-W. Wang, T. Stergiopoulos, S. D. Stranks, H. J. Snaith et al. // *Energy & Environmental Science.* — 2016. — Vol. 9, no. 3. — P. 962–970.
71. Kiselev A. Electron g factor in one-and zero-dimensional semiconductor nanostructures / A. Kiselev, E. Ivchenko, U. Rössler // *Physical Review B.* — 1998. — Vol. 58, no. 24. — P. 16353.
72. Yugova I. Universal behavior of the electron g factor in Ga As/ Al x Ga 1- x As quantum wells / I. Yugova, A. Greilich, D. Yakovlev, A. Kiselev, M. Bayer, V. Petrov, Y. K. Dolgikh, D. Reuter, A. Wieck // *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics.* — 2007. — Vol. 75, no. 24. — P. 245302.
73. Wu M. Spin dephasing induced by inhomogeneous broadening in

D'yakonov-Perel' effect in an-doped GaAs quantum well / M. W. Wu // *Journal of the Physical Society of Japan.* — 2001. — Vol. 70, no. 7. — P. 2195–2198.

74. *Wu M.* A novel mechanism for spin dephasing due to spin-conserving scatterings / M. Wu, C. Ning // *The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems.* — 2000. — Vol. 18, no. 3. — P. 373–376.
75. *Margulis A.* Spin relaxation of conduction electrons in semiconductors in a strong magnetic field. The precession mechanism / A. Margulis, V. A. Margulis // *Sov. Phys. Solid State.* — 1983. — Vol. 25. — P. 918–921.
76. *Heisterkamp F.* Longitudinal and transverse spin dynamics of donor-bound electrons in fluorine-doped ZnSe: Spin inertia versus Hanle effect / F. Heisterkamp, E. Zhukov, A. Greilich, D. Yakovlev, V. Korenev, A. Pawlis, M. Bay er // *Physical Review B.* — 2015. — Vol. 91, no. 23. — P. 235432.
77. *Belykh V.* Selective measurement of the longitudinal electron spin relaxation time T_1 of Ce^{3+} ions in a YAG lattice: Resonant spin inertia / V. Belykh, S. Melyakov // *Physical Review B.* — 2022. — Vol. 105, no. 20. — P. 205129.
78. *Elliott R. J.* Theory of the effect of spin-orbit coupling on magnetic resonance in some semiconductors / R. J. Elliott // *Physical Review.* — 1954. — Vol. 96, no. 2. — P. 266.
79. *Yafet Y.* g Factors and spin-lattice relaxation of conduction electrons / Y. Yafet // *Solid state physics.* — Elsevier, 1963. — Vol. 14. — P. 1–98.
80. *D'yakonov M.* On spin orientation of electrons in interband absorption of light in semiconductors / M. D'yakonov, V. Perel // *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* — 1971. — Vol. 60, no. 5. — P. 1954–1963.
81. *Dyakonov M.* Spin relaxation of conduction electrons in noncentrosymmetric

- semiconductors / M. Dyakonov, V. Perel // *Soviet Physics Solid State, Ussr.* — 1972. — Vol. 13, no. 12. — P. 3023–3026.
82. *Bir G.* Spin relaxation of electrons due to scattering by holes / G. Bir, A. Aronov, G. Pikus // *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* — 1975. — Vol. 69, no. 4. — P. 1382.
83. *Aronov A.* Spin relaxation of conduction electrons in p-type III-V compounds / A. Aronov, G. Pikus, A. Titkov // *Sov. Phys. JETP.* — 1983. — Vol. 57. — P. 680.
84. *Chazalviel J.-N.* Spin relaxation of conduction electrons in n-type indium antimonide at low temperature / J.-N. Chazalviel // *Physical Review B.* — 1975. — Vol. 11, no. 4. — P. 1555.
85. *Cheng J.* Theory of the spin relaxation of conduction electrons in silicon / J. Cheng, M. Wu, J. Fabian // *Physical Review Letters.* — 2010. — Vol. 104, no. 1. — P. 016601.
86. *Zhukov E.* Spin coherence of two-dimensional electron gas in CdTe/(Cd, Mg)Te quantum wells / E. Zhukov, D. Yakovlev, M. Bayer, G. Karczewski, T. Wojtowicz, J. Kossut // *Physica Status Solidi (b).* — 2006. — Vol. 243, no. 4. — P. 878–881.
87. *Wu M.* Kinetics of spin coherence of electrons in an undoped semiconductor quantum well / M. Wu, H. Metiu // *Physical Review B.* — 2000. — Vol. 61, no. 4. — P. 2945.
88. *Yakovlev D. R.* Exciton–Polaritons in CsPbBr₃ Crystals Revealed by Optical Reflectivity in High Magnetic Fields and Two-Photon Spectroscopy / D. R. Yakovlev, S. A. Crooker, M. A. Semina, J. Rautert, J. Mund, D. N. Dirin, M. V. Kovalenko, M. Bayer // *Physica Status Solidi (RRRL)-Rapid Research Letters.* — 2024. — Vol. 18, no. 3. — P. 2300407.

89. Yang Z. Impact of the halide cage on the electronic properties of fully inorganic cesium lead halide perovskites / Z. Yang, A. Surrente, K. Galkowski, A. Miyata, O. Portugall, R. Sutton, A. Haghhighirad, H. Snaith, D. Maude, P. Plochocka et al. // *ACS Energy Letters*. — 2017. — Vol. 2, no. 7. — P. 1621–1627.
90. Shrivastava M. Room-temperature anomalous coherent excitonic optical Stark effect in metal halide perovskite quantum dots / M. Shrivastava, F. Krieg, D. Mandal, A. K. Poonia, S. K. Bera, M. V. Kovalenko, K. Adarsh // *Nano Letters*. — 2022. — Vol. 22, no. 2. — P. 808–814.
91. Yakovlev D. R. Coherent spin dynamics of carriers / D. R. Yakovlev, M. Bayer // *Spin Physics in Semiconductors* / Ed. by M. I. Dyakonov. — Cham: Springer International Publishing, 2017. — P. 155.
92. Hübner J. Temperature-dependent electron Landé g factor and the interband matrix element of GaAs / J. Hübner, S. Döhrmann, D. Hägele, M. Oestreich // *Physical Review B — Condensed Matter and Materials Physics*. — 2009. — Vol. 79, no. 19. — P. 193307.
93. Zawadzki W. Temperature dependence of the electron spin g factor in GaAs / W. Zawadzki, P. Pfeffer, R. Bratschitsch, Z. Chen, S. T. Cundiff, B. N. Murdin, C. R. Pidgeon // *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*. — 2008. — Vol. 78, no. 24. — P. 245203.
94. Yakovlev D. R. Coherent spin dynamics of colloidal nanocrystals / D. R. Yakovlev, A. V. Rodina, E. V. Shornikova, A. A. Golovatenko, M. Bayer // *Photonic Quantum Technologies: Science and Applications*. — 2023. — Vol. 2. — P. 349–376.
95. Feng D. Dynamic evolution from negative to positive photocharging in colloidal CdS quantum dots / D. Feng, D. R. Yakovlev, V. V. Pavlov, A. V. Rodina,

- E. V. Shornikova, J. Mund, M. Bayer // *Nano Letters*. — 2017. — Vol. 17, no. 5. — P. 2844–2851.
96. *Hu R.* Origin of two larmor frequencies in the coherent spin dynamics of colloidal CdSe quantum dots revealed by controlled charging / R. Hu, D. R. Yakovlev, P. Liang, G. Qiang, C. Chen, T. Jia, Z. Sun, M. Bayer, D. Feng // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. — 2019. — Vol. 10, no. 13. — P. 3681–3687.
97. *Hu R.* Long-lived negative photocharging in colloidal cdse quantum dots revealed by coherent electron spin precession / R. Hu, Z. Wu, Y. Zhang, D. R. Yakovlev, P. Liang, G. Qiang, J. Guo, T. Jia, Z. Sun, M. Bayer et al. // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. — 2019. — Vol. 10, no. 17. — P. 4994–4999.
98. *Meliakov S. R.* Coherent spin dynamics of electrons in CdSe colloidal nanoplatelets / S. R. Meliakov, V. V. Belykh, I. V. Kalitukha, A. A. Golovatenko, A. Di Giacomo, I. Moreels, A. V. Rodina, D. R. Yakovlev // *Nanomaterials*. — 2023. — Vol. 13, no. 23. — P. 3077.
99. *Seth S.* Photoluminescence flickering and blinking of single CsPbBr₃ perovskite nanocrystals: Revealing explicit carrier recombination dynamics / S. Seth, T. Ahmed, A. Samanta // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. — 2018. — Vol. 9, no. 24. — P. 7007–7014.
100. *Dey A.* Role of localized states in photoluminescence dynamics of high optical gain CsPbBr₃ nanocrystals / A. Dey, P. Rathod, D. Kabra // *Advanced Optical Materials*. — 2018. — Vol. 6, no. 11. — P. 1800109.
101. *Diroll B. T.* Low-temperature absorption, photoluminescence, and lifetime of CsPbX₃ (X= Cl, Br, I) nanocrystals / B. T. Diroll, H. Zhou, R. D. Schaller // *Advanced Functional Materials*. — 2018. — Vol. 28, no. 30. — P. 1800945.

102. *Giovanni D.* Highly spin-polarized carrier dynamics and ultralarge photoinduced magnetization in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite thin films / D. Giovanni, H. Ma, J. Chua, M. Grätzel, R. Ramesh, S. Mhaisalkar, N. Mathews, T. C. Sum // *Nano Letters*. — 2015. — Vol. 15, no. 3. — P. 1553–1558.
103. *Zhou M.* Effect of composition on the spin relaxation of lead halide perovskites / M. Zhou, J. S. Sarmiento, C. Fei, X. Zhang, H. Wang // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. — 2020. — Vol. 11, no. 4. — P. 1502–1507.
104. *Cai R.* Zero-field quantum beats and spin decoherence mechanisms in CsPbBr_3 perovskite nanocrystals / R. Cai, I. Wadgaonkar, J. W. M. Lim, S. Dal Forno, D. Giovanni, M. Feng, S. Ye, M. Battiato, T. C. Sum // *Nature Communications*. — 2023. — Vol. 14, no. 1. — P. 2472.
105. *Meliakov S. R.* Coherent spin dynamics of electrons in CsPbBr_3 perovskite nanocrystals at room temperature / S. R. Meliakov, E. A. Zhukov, E. V. Kulebyakina, V. V. Belykh, D. R. Yakovlev // *Nanomaterials*. — 2023. — Vol. 13, no. 17. — P. 2454.
106. *Yugova I.* Pump-probe Faraday rotation and ellipticity in an ensemble of singly charged quantum dots / I. Yugova, M. Glazov, E. Ivchenko, A. L. Efros // *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*. — 2009. — Vol. 80, no. 10. — P. 104436.
107. *Meliakov S. R.* Landé g-factors of electrons and holes strongly confined in CsPbI_3 perovskite nanocrystals in glass / S. R. Meliakov, E. A. Zhukov, V. V. Belykh, M. O. Nestoklon, E. V. Kolobkova, M. S. Kuznetsova, M. Bayer, D. R. Yakovlev // *Nanoscale*. — 2025. — Vol. 17, no. 11. — P. 6522–6529.
108. *Meliakov S. R.* Temperature dependence of the electron and hole Landé g-factors in CsPbI_3 nanocrystals embedded in a glass matrix / S. R. Meliakov, E. A. Zhukov, V. V. Belykh, M. O. Nestoklon, E. V. Kolobkova, M. S. Kuznetsova

- va, M. Bayer, D. R. Yakovlev // *Nanoscale*. — 2024. — Vol. 16, no. 46. — P. 21496–21505.
109. *Kashikar R.* Second-neighbor electron hopping and pressure induced topological quantum phase transition in insulating cubic perovskites / R. Kashikar, B. Khamari, B. Nanda // *Physical Review Materials*. — 2018. — Vol. 2, no. 12. — P. 124204.
110. *Gao K.* Manipulating coherent exciton dynamics in CsPbI₃ perovskite quantum dots using magnetic field / K. Gao, Y. Li, Y. Yang, Y. Liu, M. Liu, W. Liang, B. Zhang, L. Wang, J. Zhu, K. Wu // *Advanced Materials*. — 2024. — Vol. 36, no. 6. — P. 2309420.
111. *Cheng L.* Extremely long-lived charge separation and related carrier spin excitation in CsPbBr₃ perovskite quantum dots with an electron acceptor benzoquinone / L. Cheng, R. Hu, M. Jiang, Y. Men, Y. Wang, J. Li, T. Jia, Z. Sun, D. Feng // *Nano Research*. — 2024. — Vol. 17, no. 12. — P. 10649–10654.
112. *Bloch F.* Nuclear induction / F. Bloch // *Physical Review*. — 1946. — Vol. 70, no. 7-8. — P. 460.
113. *Abragam A.* The principles of nuclear magnetism / A. Abragam. No. 32. — Oxford university press, 1961.
114. *Leppenen N.* Optical measurement of electron spins in quantum dots: quantum Zeno effects / N. Leppenen, D. Smirnov // *Nanoscale*. — 2022. — Vol. 14, no. 36. — P. 13284–13291.
115. *Petrov M. Y.* Effect of thermal annealing on the hyperfine interaction in InAs/GaAs quantum dots / M. Y. Petrov, I. Ignatiev, S. Poltavtsev, A. Greilich, A. Bauschulte, D. Yakovlev, M. Bayer // *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*. — 2008. — Vol. 78, no. 4. — P. 045315.

116. *Brennan M. C.* Origin of the size-dependent stokes shift in CsPbBr₃ perovskite nanocrystals / M. C. Brennan, J. E. Herr, T. S. Nguyen-Beck, J. Zinna, S. Draguta, S. Rouvimov, J. Parkhill, M. Kuno // *Journal of the American Chemical Society*. — 2017. — Vol. 139, no. 35. — P. 12201–12208.
117. *Syperek M.* Long-lived electron spin coherence in CdSe/Zn (S, Se) self-assembled quantum dots / M. Syperek, D. Yakovlev, I. Yugova, J. Misiewicz, I. Sedova, S. Sorokin, A. Toropov, S. Ivanov, M. Bayer // *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*. — 2011. — Vol. 84, no. 8. — P. 085304.
118. *Ivchenko E. L.* Optical spectroscopy of semiconductor nanostructures / E. L. Ivchenko. — Alpha Science Int'l Ltd., 2005.
119. *Schawlow A.* Hyperfine structure and nuclear moment of Pb 207 / A. Schawlow, J. Hume, M. Crawford // *Physical Review*. — 1949. — Vol. 76, no. 12. — P. 1876.
120. *Morton J.* Atomic parameters for paramagnetic resonance data / J. Morton, K. Preston // *Journal of Magnetic Resonance (1969)*. — 1978. — Vol. 30, no. 3. — P. 577–582.
121. *Hewes C. R.* Nuclear-Magnetic-Resonance Studies in PbTe and Pb 1- x Sn x Te: An Experimental Determination of k→ p→ Band Parameters and Magnetic Hyperfine Constants / C. R. Hewes, M. S. Adler, S. D. Senturia // *Physical Review B*. — 1973. — Vol. 7, no. 12. — P. 5195.
122. *Luc-Koenig E.* Etude Expérimentale et Théorique de l'Iode Atomique. Observation du Spectre d'Arc Infrarouge, Classification et Structure Hyperfine / E. Luc-Koenig, C. Morillon, J. Verges // *Physica Scripta*. — 1975. — Vol. 12, no. 4. — P. 199.
123. *Sercel P. C.* Exciton fine structure in perovskite nanocrystals / P. C. Sercel,

- J. L. Lyons, D. Wickramaratne, R. Vaxenburg, N. Bernstein, A. L. Efros // *Nano Letters*. — 2019. — Vol. 19, no. 6. — P. 4068–4077.
124. *Lv Y.* Quantum interference in a single perovskite nanocrystal / Y. Lv, C. Yin, C. Zhang, W. W. Yu, X. Wang, Y. Zhang, M. Xiao // *Nano Letters*. — 2019. — Vol. 19, no. 7. — P. 4442–4447.
125. *Utzat H.* Coherent single-photon emission from colloidal lead halide perovskite quantum dots / H. Utzat, W. Sun, A. E. Kaplan, F. Krieg, M. Ginterseder, B. Spokoyny, N. D. Klein, K. E. Shulenberger, C. F. Perkins, M. V. Kovalenko et al. // *Science*. — 2019. — Vol. 363, no. 6431. — P. 1068–1072.
126. *Becker M. A.* Bright triplet excitons in caesium lead halide perovskites / M. A. Becker, R. Vaxenburg, G. Nedelcu, P. C. Sercel, A. Shabaev, M. J. Mehl, J. G. Michopoulos, S. G. Lambrakos, N. Bernstein, J. L. Lyons et al. // *Nature*. — 2018. — Vol. 553, no. 7687. — P. 189–193.
127. *Rainò G.* Single cesium lead halide perovskite nanocrystals at low temperature: fast single-photon emission, reduced blinking, and exciton fine structure / G. Rainò, G. Nedelcu, L. Protesescu, M. I. Bodnarchuk, M. V. Kovalenko, R. F. Mahrt, T. Stöferle // *ACS nano*. — 2016. — Vol. 10, no. 2. — P. 2485–2490.
128. *Gao K.* Revealing and Manipulating Hidden Fine-Structure Coherence of Bright Excitons in CsPbI₃ Perovskite Quantum Dots / K. Gao, Y. Li, Y. Yang, B. Zhang, M. Liu, J. Zhu, K. Wu // *Nano Letters*. — 2024. — Vol. 24, no. 45. — P. 14507–14514.
129. *Trifonov A.* Quantum beats of exciton-polarons in cspbi₃ perovskite nanocrystals / A. Trifonov, M. Nestoklon, M.-A. Hollberg, S. Grisard, D. Kudlacik, E. Kolobkova, M. Kuznetsova, S. Goupalov, J. Kaspari, D. Reiter et al. // *arXiv preprint arXiv:2510.14695*. — 2025.