

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

На правах рукописи



Месяков Сергей Романович

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

1.3.8 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук

Москва – 2026

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Физическом институте им. П. Н. Лебедева Российской академии наук (ФИАН)

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук **Яковлев Дмитрий Робертович**

Официальные оппоненты:

Коренев Владимир Львович,

доктор физико-математических наук,

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук, ведущий научный сотрудник лаборатории спиновых и оптических явлений в полупроводниках

Макаров Сергей Владимирович,

доктор физико-математических наук,

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет ИТМО», главный научный сотрудник физического факультета

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела имени Ю. А. Осипьяна Российской академии наук (ИФТТ РАН)

Защита диссертации состоится 1 июня 2026 г. в 10 ч. 00 мин. на заседании диссертационного совета 24.1.262.01 на базе ФИАН по адресу: 119991 Москва, Ленинский проспект 53.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФИАН www.lebedev.ru

Автореферат разослан " ____ " _____ 2026 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета 24.1.262.01

доктор физико-математических наук

А. С. Золотько

Общая характеристика работы

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

Спиновые свойства свинцово-галлоидных 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 Ланда электронов и дырок, временах спиновой когерентности, спиновой дефазировки и продольной спиновой релаксации. Он также чувствителен к сигналам

лам от резидентных долгоживущих электронов и дырок, создаваемых фото-зарядкой НК [19]. Времена спиновой дефазировки в свинцово-галлоидных 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 CsPbBr₃ 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-галлоидных перовскитов, что делает инструменты спиновой физики практически безальтернативными для экспериментального исследования зонной структуры и проверки теоретических моделей. Недавно было обнаружено, что в объёмных свинцово-галлоидных 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 спино-

вой 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 полупроводниках 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-галлоидных 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 флуктуаций в спиновой дефазировке локализованных носителей заряда исследовалась в объёмных кристаллах свинцово-галлоидных 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]. Флуктуации 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-галлоидных 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-галлоидных 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-галлоидных перовскитов.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие за-

дачи:

1. Измерение динамики фарадеевского вращения (эллиптичности) в нанокристаллах свинцово-галлоидных 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-галлоидных перовскитах.
4. Изучение тонкой структуры экситонных состояний в нанокристаллах свинцово-галлоидных 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 флуктуацию на спиновую дефазировку в свинцово-галлоидных 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 наблюдаемая в коллоидных нанокристаллах свинцово-галлоидных 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-галлоидных перовскитов наблюдались 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-галлоидных перовскитов, что в свою очередь углубляет понимание физических свойств этих материалов. Это может помочь созданию устройств оптоэлектроники, фотовольтаики и спинтроники на основе свинцово-галлоидных перовскитов.

Методология и методы исследования. Основным методом исследования в данной работе является метод накачка-зондирование с измерением фарадеевского 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-галлоидных 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 флуктуаций 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 кон-

- ференции 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. Список публикаций по теме диссертации приведён на странице 22 данного автореферата.

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 флуктуациями 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.

Основное содержание работы

Во **введении** обосновывается актуальность темы диссертационного исследования, формулируется цель и ставятся задачи исследования, излагаются научная новизна и практическая значимость диссертационной работы. Также во введении представлены положения, выносимые на защиту.

В **Главе 1** приводится литературный обзор, описывающий основные оптические свойства свинцово-галлоидных перовскитов с формулой $APbX_3$, где A — это катион (в данной работе Cs), а X — это галоген (I, Br или Cl). **Раздел 1.1** посвящён зонной структуре свинцово-галлоидных перовскитов, в которых она "перевернута" относительно стандартных III-V и II-VI полупроводников. Валентная зона состоит из одной подзоны со спином $1/2$. Нижней подзоной зоны проводимости является спин-орбитально отщеплённая подзона со спином $1/2$. Выше на 1.5 эВ находятся зоны лёгких и тяжелых электронов. Ширина запрещённой зоны E_g может эффективно изменяться за счёт изменения галогена. Синтез наноструктур на основе свинцово-галлоидных перовскитов открывает дополнительные возможности для управления их зонной структурой и оптическими свойствами. Экситон в свинцово-галлоидных перовскитах состоит из оптически неактивного тёмного синглетного состояния и светлого оптически активного триплета. Вырождение триплетных состояний светлого экситона может сниматься за счёт нарушения симметрии решётки или формы НК (**раздел 1.2**). В **разделе 1.3** описана возможность создания ориентированных по спину носителей заряда и детектирования спиновой поляризации через фарадеевское вращение (ФВ) или фарадеевскую эллиптичность (ФЭ).

Далее в данной главе приводится обзор основных результатов спиновой физики свинцово-галлоидных перовскитов. Зеемановское расщепление состояний электронов и дырок во внешнем магнитном поле контролируется g -фактором Ланде (**раздел 1.4**). Во внешнем магнитном поле B спин носителя заряда совершает прецессию вокруг этого поля с частотой Лармора $\omega_L = g\mu_B B/\hbar$, где μ_B — магнетон Бора, а \hbar — постоянная планка. Эта прецессия может быть экспериментально обнаружена методом накачка-зондирование с детектированием ФВ или ФЭ (**раздел 1.5**). Универсальная зависимость электронных и дырочных g -факторов от ширины запрещённой зоны в объёмных перовскитах и их зависимость от размера в НК описаны в **разделах 1.6** и **1.7**. **Разделы 1.8** и **1.9** посвящены описанию времён, которые контролируют затухание спиновой динамики: времени продольной спиновой релаксации T_1 , времени спиновой когерентности отдельного спина T_2 и времени спиновой дефазировки T_2^* для неоднородного ансамбля спинов. Выделяют три основных механизма спиновой релаксации: Эллиотта-Яфета, Дьяконова-Переля и Бира-Аронова-Пикуса. В перовскитах также сильны эффекты, связанные с взаимодействием спинов носителей заряда с ядерной спиновой системой (**раздел 1.10**). Они в первую очередь проявляются в уско-

рении спиновой дефазировки, что было установлено через измерение кривой восстановления поляризации. Также в перовскитах был обнаружен сильный эффект динамической ядерной поляризации.

Глава 2 посвящена методологии и образцам. В **разделе 2.1** описан метод накачка-зондирование с детектированием ФВ или ФЭ, который является основным в настоящей работе. Лазер излучает пс или фс лазерные импульсы на длине волны близкой к экситонному резонансу в исследуемом образце. Затем лазерный импульс делится на две части — накачка и зондирование. Циркулярно поляризованные импульсы накачки создают спиновую поляризацию в образце. Линейно поляризованные импульсы зондирования, которые следуют с контролируемой задержкой используется для детектирования индуцированного накачкой ФВ (или ФЭ), которое линейно связано с проекцией спиновой поляризации на оптическую ось. Таким образом, варьируя задержку между накачкой и зондом можно измерять спиновую динамику. В **разделе 2.2** представлены методы измерения динамики дифференциального пропускания и оптической ориентации, которые позволяют проследить динамику населённости без разрешения по спину и с ним, соответственно. Эти методы также реализованы по схеме накачка-зондирования, но детектируется индуцированное накачкой изменение в пропускании луча зондирования. В **разделе 2.3** описываются исследуемые в настоящей работе образцы. А именно, два образца коллоидных НК CsPbBr₃ с размерами НК около 5 нм, два образца НК CsPbBr₃ в стеклянной матрице с размерами от 6 до 15 нм, один образец НК CsPb(Cl,Br)₃ в стеклянной матрице со средним размером НК 8 нм и шесть образцов НК CsPbI₃ в стеклянной матрице с разбросом размеров НК от 5 до 15 нм.

Глава 3 посвящена исследованию электронной и дырочной когерентных спиновых динамик в НК свинцово-галлоидных перовскитов. В **разделе 3.1** сделано краткое введение. В **разделе 3.2** обсуждается спиновая динамика в коллоидных НК CsPbBr₃. Основным результатом данной главы является наблюдение дырочной спиновой динамики при комнатной температуре. А именно, в ненулевом внешнем магнитном поле наблюдаются осцилляции в динамике ФВ, соответствующие дырочной спиновой прецессии. В общем случае динамика ФВ описывается следующим уравнением:

$$S_z(t) = \sum_{e,h} S_{0,e(h)} \exp\left(-\frac{t}{T_{2,e(h)}^*}\right) \cos(\omega_{L,e(h)}t). \quad (1)$$

Здесь, $S_{0,e(h)}$ — начальные фотоиндуцированные спиновые поляризации электронов и дырок. В данном случае мы имеем $S_{0,e} = 0$. Наблюдаемые в эксперименте частоты Лармора позволяют определить дырочный g -фактор, равный 1.76. Время спиновой дефазировки дырки составляет порядка 50 пс и не зависит от магнитного поля. Охлаждение образца в гелиевом криостате под

воздействием лазерного излучения с энергией фотона близкой к экситонному резонансу приводит к перезарядке НК. Это проявляется в том, что в динамике ФВ при температуре 50 К и ниже появляется дополнительная осциллирующая компонента, соответствующая спиновой прецессии электрона ($S_{0,e} \neq 0$) с g -фактором, равным 0.44. Заметьте, что в другом эксперименте, где образец охлаждался в темноте при криогенных температурах наблюдалась только дырочная спиновая прецессия, как и при комнатной температуре. Дырочный g -фактор оказывается сильно зависящим от температуры и понижается до примерно 1.45 при температуре 5 К. Далее будет показано, что такое поведение свойственно всем исследованным НК свинцово-галлоидных перовскитов и не объясняется температурным сдвигом ширины запрещённой зоны. Времена спиновой дефазировки электронов и дырок удлиняются с охлаждением образца и составляют примерно 150 пс при криогенных температурах.

Более подробно процессы фотозарядки в НК исследовались с помощью измерения дифференциального пропускания и оптической ориентации в схеме накачка-зондирования. Было показано, что НК могут быть как заряженными отрицательно или положительно, так и нейтрально заряженными. Оценка даёт, что при комнатной температуре примерно 20% НК заряжены либо электронами, либо дыркой.

В разделах 3.3 и 3.4 исследуется когерентная спиновая динамика в НК CsPbBr_3 и $\text{CsPb}(\text{Cl},\text{Br})_3$ в стеклянной матрице. Энергия экситонного резонанса в экспериментах для НК CsPbBr_3 близка к той, что использовалась для коллоидных НК, обсуждаемых ранее. В отличие от коллоидных НК тут наблюдается только дырочная спиновая когерентность. Основные выводы, сделанные для нее ранее применимы и в случае НК в стеклянной матрице: сильное увеличение (примерно на 30 – 40%) g -фактора с температурой; при криогенных температурах времена спиновой дефазировки составляют порядка 300 пс и затем уменьшаются до 30 – 50 пс при комнатной температуре. Важно, что для CsPbBr_3 значения g -факторов в коллоидных НК и НК в стеклянной матрице оказываются очень близкими: 1.45 и 1.30 при температуре $T = 5$ К, соответственно. Небольшое отличие может быть связано с немного разными размерами НК. Однако, в НК CsPbBr_3 и $\text{CsPb}(\text{Cl},\text{Br})_3$ в стеклянной матрице наблюдается дырочная спиновая прецессия даже в нулевом внешнем магнитном поле, которая соответствует зеемановскому расщеплению порядка 5 мкэВ. Далее будет показано, что такое поведение вызвано сверхтонким взаимодействием дырки с ядерными спиновыми флуктуациями.

Раздел 3.5 посвящён когерентной спиновой динамике в образце НК CsPbI_3 в стеклянной матрице с разбросом размеров от 9 до 13 нм. В настоящей работе показано, что в этом образце могут наблюдаться электронная, дырочная и экситонная когерентные динамики. В данном разделе внимание сфокусировано на электронной спиновой прецессии при температуре 6 К. Из-за более слабого взаимодействия электронов с ядерными спиновыми флуктуациями их время спиновой дефазировки $T_{2,e}^*$ в слабом магнитном по-

ле $B < 50$ мТл составляет 1 нс, что в несколько раз длиннее характерных времен дырочной спиновой дефазировки в НК CsPbBr₃. $T_{2,e}^*$ сильно зависит от величины магнитного поля и уменьшается до 230 пс в $B = 430$ мТл. Такое поведение характерно для систем с конечной шириной разброса g -факторов Δg . Оценка этого разброса из представленных в работе экспериментальных данных даёт $\Delta g = 0.11$. Было проверено, что это значение не зависит от спектральной ширины, используемых лазерных импульсов (2 мэВ или 20 мэВ). Следовательно, разброс g -факторов вызван не их зависимостью от ширины запрещенной зоны (размера НК), а определяется другими факторами, такими как, например, анизотропия кристаллической решетки и формы НК. g -факторы электронов и дырок в НК CsPbI₃ подробно обсуждаются в следующей главе. В разделе 3.6 сформулировано краткое заключение по Главе 3.

В Главе 4 подробно исследуется g -фактор в НК свинцово-галлоидных перовскитов. Основные результаты представлены для НК CsPbI₃, а затем проверены в НК CsPbBr₃ в стеклянной матрице. В разделе 4.1 делается небольшое введение в главу. Раздел 4.2 посвящён зависимости g -фактора от размера НК CsPbI₃. Для этого исследуется шесть образцов с различными размерами НК, покрывающими диапазон от 15 до 5 нм. На рисунке 1(а) показаны динамики ФЭ для всех шести образцов. Размер НК уменьшается, а энергия размерного квантования увеличивается с увеличением номера образца. В 4 образцах с меньшими размерами НК наблюдаются одновременно и электронная, и дырочная спиновые прецессии, а в оставшихся двух образцах — только дырочная. Разложение динамики на электронную и дырочную компоненты в образце #4 показано на рисунке 1(б).

Ширина запрещенной зоны в НК зависит от их размера, а исследуемые образцы имеют широкий разброс размеров НК. Поэтому для получения зависимостей параметров спиновой динамики от размера НК можно не только исследовать образцы с различными средними размерами НК, но и исследовать зависимость спиновой динамики от энергии фотона, используемых лазерных импульсов. Удобно также выбрать мерой размера НК энергию оптического перехода (энергию фотона лазерного излучения). Получившаяся спектральная зависимость электронных и дырочных g -факторов представлена на рисунке 2.

На рисунке 2 видно, что при переходе от самых больших НК к самым маленьким энергия размерного квантования увеличивается на примерно 0.6 эВ. Сплошные линии показывают теоретические расчеты g -факторов носителей заряда в приближении сильной связи, выполненные в работе [28]. Для электронов ожидается сильная зависимость от размера, вызванная усилением смешивания различных электронных состояний внутри зоны проводимости с увеличением энергии размерного квантования. Спектральная зависимость электронного g -фактора хорошо согласуется с теоретическим предсказанием, уменьшаясь от примерно 2.4 при энергии лазера 1.7 эВ до 1.4 при энергии 1.9 эВ. Для дырочного g -фактора из-за простого устройства валентной

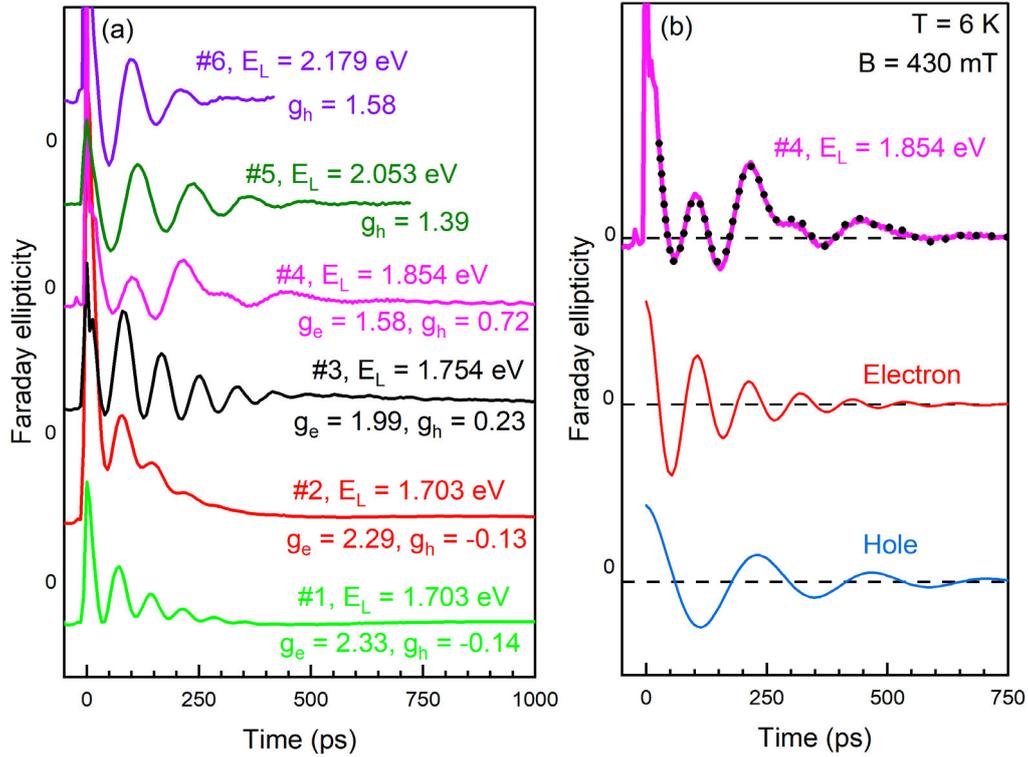


Рис. 1: (a) Спиновая динамика в НК CsPbI₃ (образцы 1-6), измеренная в магнитном поле, равном 430 мТл. (b) Верхняя кривая показывает динамику ФЭ в образце #4. Пунктирной линией показана аппроксимация уравнением (1). Два нижних графика показывают компоненты спиновой динамики, соответствующие электрону (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).

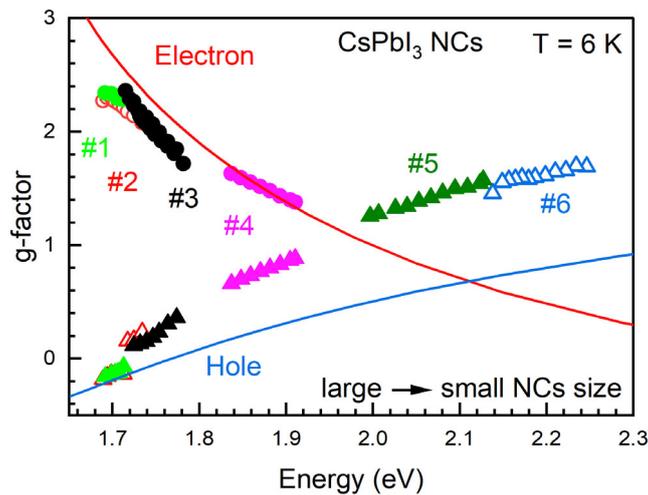


Рис. 2: Спектральные зависимости g -факторов электронов (кружки) и дырок (треугольники) в НК CsPbI₃ в стекле: образцы #1 (светло-зелёные символы), #2 (красные), #3 (чёрные), #4 (розовые), #5 (тёмно-зелёные) и #6 (синие). Сплошные линии — расчёты для НК CsPbI₃ из работы [28].

зоны ожидается слабая зависимость от размера НК, и он должен практически следовать универсальной зависимости от ширины запрещённой зоны в объёмных перовскитах [26]. Однако, экспериментально наблюдается гораздо более сильная перенормировка дырочного g -фактора и он увеличивается от -0.14 в самых больших НК до 1.7 в самых маленьких. При энергии лазера около 2.25 эВ расхождение модели и эксперимента составляет примерно 0.8 . Одна из его возможных причин — пренебрежение влиянием дальних подзон валентной зоны.

Интересно также проследить, как меняется g -фактор светлого экситона (сумма электронного и дырочного g -факторов) с уменьшением размера НК. Оказывается, что он почти не зависит от размера НК и составляет около 2.2 . Заметьте, что в объёмных кристаллах свинцово-галлоидных перовскитов g -фактор светлого экситона также почти не зависит от ширины запрещённой зоны (состава) [27].

В разделе 4.3 описывается температурная зависимость электронного и дырочного g -факторов в НК CsPbI_3 . В них электронная и дырочная спиновые динамики наблюдаются вплоть до температур, равным 120 и 80 К, соответственно. Было показано, что электронный g -фактор уменьшается с температурой, а дырочный, наоборот, увеличивается. Ожидается, что их температурная зависимость может быть вызвана зависимостью ширины запрещённой зоны от температуры. Однако, сравнение с теоретической моделью, основанной на работе [28], показывает, что наблюдаемая экспериментально перенормировка гораздо сильнее, чем ожидается от температурного сдвига ширины запрещённой зоны. Также для НК CsPbI_3 установлено универсальное поведение: при любой температуре g -фактор определяется только энергией фотона лазерного излучения, которая используется в эксперименте накачка-зондирование.

В разделе 4.4 показано, что сделанные выше выводы о дырочном g -факторе в НК CsPbI_3 можно перенести и на CsPbBr_3 : наблюдается сильные зависимости g -фактора дырки от размера НК и температуры, которые не могут быть объяснены в рамках существующих моделей. В разделе 4.5 сделано заключение по Главе 4.

Глава 5 посвящена сверхтонкому взаимодействию спинов носителей заряда с флуктуациями ядерного спина. В разделе 5.1 сделано краткое введение. В разделе 5.2 обсуждается взаимодействие дырки с флуктуациями спина ядер свинца в НК CsPbBr_3 и $\text{CsPb}(\text{Cl},\text{Br})_3$. Влияние флуктуаций ядерного спина на спиновую динамику носителей заряда впервые теоретически было рассмотрено в работе Меркулова, Эфроса и Розена [33]. Согласно подходу, изложенному в этой работе, на спин носителя заряда, локализованного в НК, действует не только внешнее магнитное поле, но и сверхтонкое ядерное магнитное поле. В этом случае частота Лармора определяется суммой этих полей. В разных НК ядерное магнитное поле случайно направлено, и его амплитуда распределена согласно распределению Гаусса с дисперсией Δ_B . Что-

бы получить спиновую динамику в ансамбле НК нужно усреднить уравнение для спиновой прецессии по всем возможным ядерным магнитным полям.

Главным проявлением взаимодействия с ядерными флуктуациями является наличие полупериода спиновой прецессии в нулевом магнитном поле с частотой Лармора, соответствующей магнитному полю, равному Δ_B . Точный результат модели Меркулова, Эфроса и Розена (MER) для нулевого магнитного поля даёт:

$$\langle S_z(t) \rangle = \frac{S_{0,h}}{3} \left\{ 1 + 2 \left(1 - 2 \left(\frac{t}{2T_\Delta} \right)^2 \right) \exp \left[- \left(\frac{t}{2T_\Delta} \right)^2 \right] \right\} \exp(-t/\tau_s^*). \quad (2)$$

Здесь, T_Δ — эффективное время спиновой дефазировки и определяется выражением

$$T_\Delta = \frac{\hbar}{|g|\mu_B\Delta_B} = \frac{\hbar}{\Delta_E}. \quad (3)$$

$\Delta_E = |g|\mu_B\Delta_B$ — дисперсия распределения энергетического расщепления состояний носителей заряда в сверхтонком ядерном поле. Время релаксации τ_s^* введено для учёта других механизмов спиновой релаксации и дефазировки. Согласно уравнению 2 при бесконечно большом времени τ_s^* проекция спиновой поляризации на оптическую ось сначала падает до минимального значения, а затем восстанавливается до $S_{0,h}/3$. Точно такое же поведение демонстрирует спиновая динамика дырки в нулевом магнитном поле (см. рисунок 3(а), нижняя кривая). Однако восстановление происходит до порядка 20% от начальной амплитуды из-за конечности времени τ_s^* . Спиновая динамика в ненулевом магнитном поле описывается уравнением (5.7) текста настоящей диссертации. Аппроксимация спиновых динамик в различных магнитных полях с помощью модели MER с бесконечно большим τ_s^* показана красными пунктирными линиями на рисунке 3(а). Она позволяет определить $T_\Delta = 170$ пс, $\Delta_E = 4$ мкэВ, $\Delta_B = 50$ мТл. Можно заметить, что хвост спиновой динамики на больших временах порядка 1 нс исчезает с магнитным полем, и для описания спиновой динамики в магнитных полях сильнее, чем 175 мТл не требуется учёт времени τ_s^* . Динамика в нулевом магнитном поле даёт $\tau_s^* \approx 1.3$ нс.

Второе проявления сверхтонкого взаимодействия в спиновой динамике — форма затухания осцилляций в сигнале ФВ. Как показано на рисунке 3(б) она плохо описывается экспоненциальным затуханием, как в уравнении (1). Модель MER, которая в магнитных полях $B \gg \Delta_B$ даёт контур затухания близкий к гауссову, хорошо описывает наблюдаемую спиновую динамику. Рисунок 3с демонстрирует переход от прецессии в сверхтонком магнитном поле ядер к спиновой прецессии во внешнем магнитном поле.

Дисперсия энергии сверхтонкого взаимодействия Δ_E зависит от размера НК (положения экситонного резонанса), см. рисунок 3(д). В НК CsPbBr₃

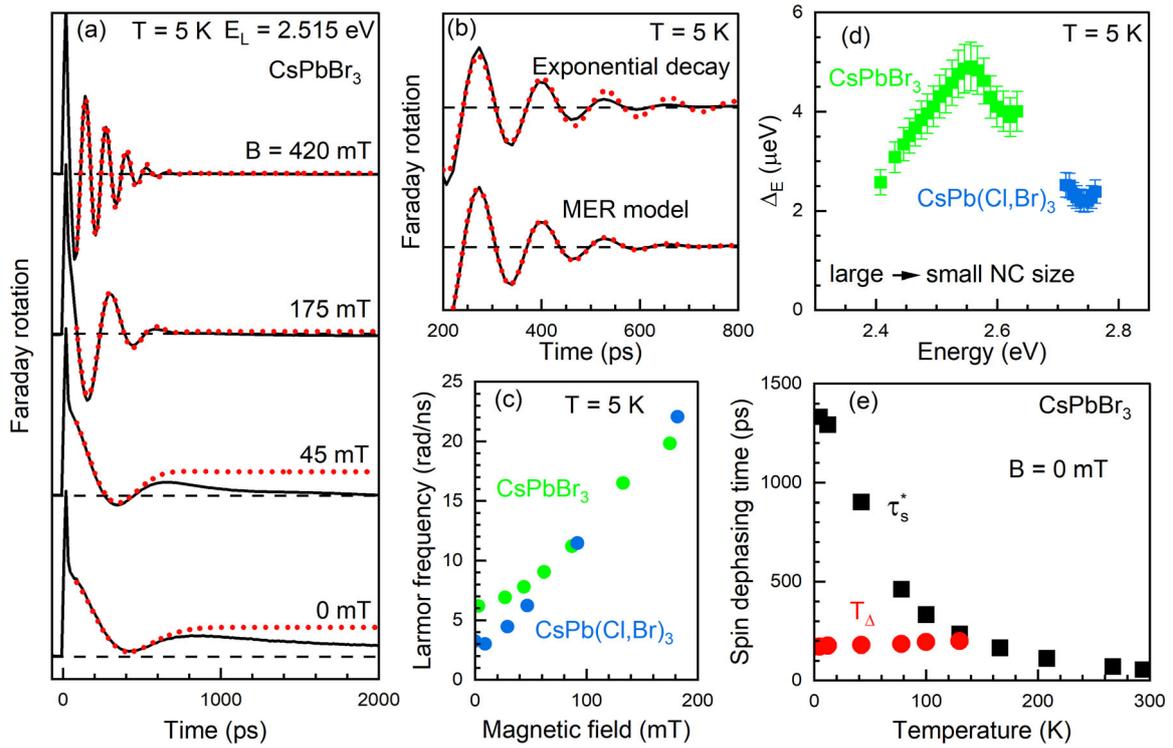


Рис. 3: Дырочная спиновая прецессия в сверхтонком ядерном поле в НК CsPbBr_3 и $\text{CsPb}(\text{Cl},\text{Br})_3$. (a) Динамики ФВ, измеренные в НК CsPbBr_3 при различных магнитных полях (сплошные линии). Пунктирные линии соответствуют аппроксимации с помощью модели MER при $\tau_s^* \rightarrow \infty$.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

Δ_E увеличивается от 3 мкэВ при энергии фотона лазерного излучения 2.43 эВ до 5 мкэВ при 2.56 эВ. Такое поведение согласуется с теоретическим предсказанием [33]. Однако дальнейшее уменьшение размера НК (увеличение энергии фотона) приводит к небольшому снижению Δ_E до 4 мкэВ. В НК $\text{CsPb}(\text{Cl},\text{Br})_3$ мы получаем $\Delta_E \approx 2$ мкэВ, которая почти не зависит от энергии фотона лазерного излучения в исследованном образце.

Время T_Δ не зависит от магнитного поля в диапазоне от 5 до 130 К. Однако, время спиновой релаксации τ_s^* быстро уменьшается с температурой и при температуре 130 К становится меньше, чем T_Δ . Следовательно, при больших температурах спиновые биения в нулевом поле не наблюдаются и

затухание спиновой динамики определяется только временем τ_s^* , которое при комнатной температуре составляет 50 пс.

Дырка в свинцово-галлоидных перовскитах взаимодействует только с ядрами свинца [35]. Из всех изотопов свинца только один имеет ненулевой ядерный спин $I = 1/2$, и его изотопическая распространённость $\alpha = 0.22$. В таком приближении T_Δ может быть связано с размером НК d следующим выражением:

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

Здесь a_0 — постоянная решётки CsPbBr₃, A_h — константа сверхтонкого взаимодействия дырки и ядра свинца, $|C_{Pb}^s|^2$ — вклад s -орбиталей свинца в волновую функцию дырки в валентной зоне. Анализ экспериментальных данных с помощью этой формулы позволяет, оценить, что дырка в исследуемых НК взаимодействует всего с 10 – 300 ядерными спинами. В этом отношении НК перовскитов предлагают новую модельную ситуацию для спиновой физики полупроводников, так как в маленьких НК переворот всего лишь одного ядерного спина может быть заметным в эксперименте.

В разделе 5.3 рассматривается сверхтонкое взаимодействие электронов с флуктуациями ядерного спина в НК CsPbI₃. В нулевом магнитном поле наблюдается электронная спиновая прецессия в сверхтонком ядерном магнитном поле, соответствующая дисперсии энергии сверхтонкого взаимодействия $\Delta_{E,e} \approx 0.8 - 0.9$ мкэВ. Следовательно, у электронов взаимодействие с ядрами в несколько раз слабее, чем у дырок, что и ожидается для свинцово-галлоидных перовскитов [35]. Электрон в НК CsPbI₃ может взаимодействовать как с ядрами свинца, так и с ядрами йода. Обычно в большинстве работ вкладом йода в волновую функцию электронов пренебрегают. Однако константа сверхтонкого взаимодействия электронов с ядрами свинца примерно на порядок ниже, чем для дырок, так как свинец вносит вклад в зону проводимости посредством p -орбиталей. Следовательно, учёта только взаимодействия со свинцом не достаточно, чтобы объяснить экспериментальные данные. В настоящей работе показано, что вклад йода в сверхтонкое взаимодействие в зоне проводимости преобладает над вкладом свинца.

Согласно расчётам, основанным на теории функционала плотности (DFT), выполненным М.О. Нестоклоном в работе [A6], волновая функция электрона на дне зоне проводимости на 75% процентов состоит из p -орбиталей свинца и на 9% из s -орбиталей йода. Это позволяет нам впервые оценить константу сверхтонкого взаимодействия электронов с ядрами йода в твердом теле, которая составляет порядка 190 мкэВ.

В разделе 5.4 делается заключение по шестой главе.

В Главе 6 проводится исследование тонкой структуры светлого экситона методами когерентной спектроскопии. В разделе 6.1 делается введе-

нию в данную главу. Как было сказано ранее состояние светлого экситона в свинцово-галлоидных перовскитах является трехкратно вырожденным. В случае анизотропии кристаллической решётки и/или формы НК это вырождение снимается, т.е. появляется расщепление тонкой структуры светлого экситона (FSS). Основным методом исследования тонкой структуры светлого экситона является ФЛ одиночных НК. В настоящей работе показано, что тонкая структура состояний светлого экситона может также быть разрешена с помощью спектроскопии ФВ с временным разрешением, посредством наблюдения квантовых биений на этих состояниях (см. рисунок 4).

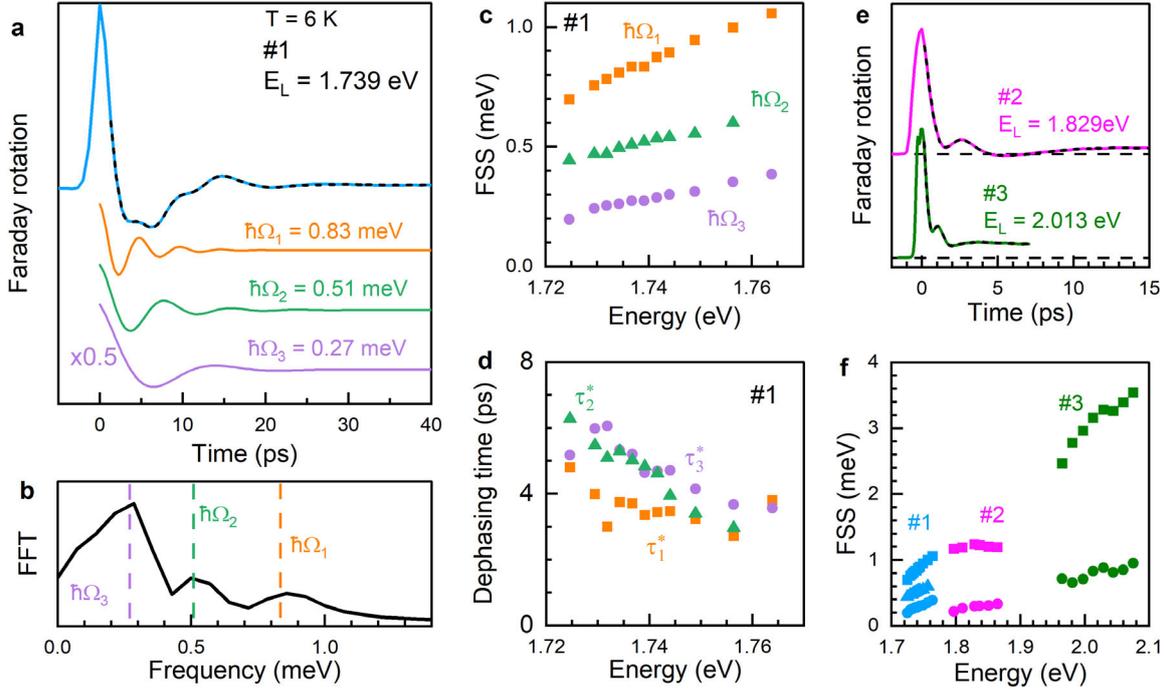


Рис. 4: Квантовые биения светлого экситона, измеренные при температуре $T = 6$ К. (а) Экспериментальная динамика ФВ в образце #1 (синяя линия). Чёрная пунктирная линия показывает аппроксимацию с помощью уравнения (5) с тремя осциллирующими компонентами, которые представлены ниже (оранжевая, зеленая и фиолетовая линии). (б) Спектр FFT динамики ФВ с панели (а), пунктирные вертикальные линии соответствуют энергиям компонент из аппроксимации уравнением (5). (с) Спектральная зависимость расщеплений тонкой структуры светлого экситона. (д) Спектральная зависимость времён дефазировки квантовых биений. (е) Динамика ФВ, измеренная в образцах #2 (розовая линия) и #3 (зелёная линия). Чёрные пунктирные линии соответствуют аппроксимации уравнением (5). (ф) Спектральная зависимость энергий расщеплений тонкой структуры светлого экситона: в образцах #1 (синий), #2 (розовый) и #3 (зеленый).

В разделе 6.2 приводятся экспериментальные результаты по исследованию тонкой структуры светлого экситона в трех образцах (#1, #2, #3) НК CsPbI_3 с размерами от 13 до 5 нм. Увеличение номера образца соответствует

уменьшению среднего размера НК в нём. Пикосекундная динамика квантовых биений светлого экситона в образце #1 показана на рисунке 4(а) (голубая кривая). Здесь впервые наблюдаются квантовые биения светлого экситона в НК свинцово-галлоидных перовскитов на всех трёх возможных частотах. Феноменологически динамика ФВ в данном случае описывается уравнением

$$A_{\text{FR}}(t) \propto \sum_{i=1,2,3} A_i \cos(\Omega_i t) \exp(-t/\tau_i^*). \quad (5)$$

Здесь A_i — амплитуды ФВ трёх компонент квантовых биений, Ω_i и τ_i^* — их частоты и времена дефазировки, соответственно. Мы определяем параметры квантовых биений с помощью аппроксимации динамики уравнением (5). Частоты наблюдаемых в образце #1 квантовых биений дают расщепления, равные 0.27, 0.51 и 0.83 мэВ. Близкие значения расщеплений тонкой структуры можно определить с помощью быстрого преобразования Фурье (FFT), спектр которого показан на рисунке 4(б). Обратите внимание, что сумма двух меньших энергий примерно равна большей, что и ожидается для нашего случая. Времена дефазировки квантовых биений примерно равны 4 — 5 пс.

Для определения зависимостей параметров тонкой структуры светлого экситона от размера НК мы также как и раньше измеряем квантовые биения при разных энергиях фотона лазерного излучения в нескольких образцах с разными средними размерами НК. Мерой размера НК служит использованная в эксперименте энергия фотона. Спектральная зависимость расщеплений тонкой структуры светлого экситона для образца #1 построена на рисунке 4(с). Она показывает, что увеличение энергии размерного квантования на 50 мэВ приводит к увеличению расщеплений примерно на 50%. Времена дефазировки квантовых биений в образце #1 медленно уменьшаются с уменьшением среднего размера НК в подансамбле, для которого выполняются измерения (см. рисунок 4(д)). Динамики ФВ во временном масштабе нескольких десятков пс для двух других образцов показаны на рисунке 4(е). В них наблюдается только две компоненты биений, что может быть связано с усилением дефазировки в этих образцах. Спектральная зависимость расщеплений тонкой структуры для всех трёх образцов показана на рисунке 4(ф). Расщепления сильно увеличиваются с энергией размерного квантования, и для самых маленьких НК с размером около 5 нм они лежат в диапазоне 0.8 — 4 мэВ, что в четыре раза больше, чем в образце #1 со средним размером примерно 11 нм. Также в данном разделе показано, что энергии расщеплений тонкой структуры светлого экситона сильно зависят от температуры и уменьшаются в 2 — 3 раза при увеличении температуры до 150 К. Такое поведение свидетельствует об изменении фазы кристаллической решётки. При дальнейшем увеличении температуры квантовые биения светлого экситона не наблюдаются.

Состояниями тонкой структуры светлого экситона в НК CsPbI_3 явля-

ются три ортогональных диполя. Следовательно, при использовании линейно поляризованной накачки можно наблюдать неосциллирующий сигнал оптического выстраивания экситонов. Его затухание определяется рекомбинацией экситонов, релаксацией внутри уровней тонкой структуры и уходом в тёмное состояние и описывается временем релаксации населённости уровней тонкой структуры светлого экситона $T_{1,FS}$. При температуре 5 К время $T_{1,FS}$ составляет 670 пс и ограничено временем экситонной рекомбинации. $T_{1,FS}$ сильно зависит от температуры, падая до 70 пс при 60 К.

В разделе 6.3 производится сравнение полученных результатов с другими доступными экспериментальными данными. В первую очередь интересно сравнить с результатами, полученными с помощью фотонного эха для образца #1 И. А. Акимовым и А. В. Трифоновым. В фотонном эхе наблюдаются квантовые биения в точности повторяющие динамику ФВ в нашем эксперименте. Более детальное сравнение позволяет сказать, что дефазировка квантовых биений определяется только разбросом величин расщеплений, а в отдельном НК квантовые биения затухают за время внутритреплетной когерентности, которое лежит в диапазоне примерно 0.2 – 1 нс. Также в данном разделе показано, что полученные величины расщеплений в НК $CsPbI_3$ в стеклянной матрице близки к литературным данным для коллоидных НК.

В разделе 6.4 делаются краткие выводы по данной главе

В заключении приводятся основные результаты данной работы.

Заключение

В настоящей работе проведено детальное экспериментальными исследование когерентной динамики носителей заряда и экситонов в нанокристаллах свинцово-галлоидных 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 $CsPbBr_3$ и $CsPbI_3$. 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-галлоидных перовскитов по сравнению с большинством других полупроводниковых систем. Установлено, что при криогенных температурах времена спиновой дефазировки находятся в субнаносекундном диапазоне и определяются взаимодействием с флуктуациями 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 флуктуаций. 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 CsPbI₃ 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-галлоидных перовскитах. Полученные данные могут помочь применению данных материалов в устройствах оптоэлектроники, фотоники, спинтроники и квантовых источниках света.

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.

Цитируемая литература

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. Matsushima, 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 CsPbX₃ (X= Cl, Br, 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. *Canneson D.* Negatively charged and dark excitons in CsPbBr₃ perovskite nanocrystals revealed by high magnetic fields / D. Canneson, 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 CsPbBr₃ 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 CsPbBr₃ 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 CsPb(Cl,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. *Strohmail S.* Spin polarization dynamics of free charge carriers in CsPbI₃ nanocrystals / S. Strohmail, A. Dey, Y. Tong, L. Polavarapu, B. J. Bohn, J. Feldmann // *Nano Letters*. — 2020. — Vol. 20, no. 7. — P. 4724–4730.

23. *Greulich A.* Mode locking of electron spin coherences in singly charged quantum dots / A. Greulich, 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. Kudlacik, 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 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.