

**«УТВЕРЖДАЮ»**

**Проректор по научной работе  
СПбГУ**

**С. В. Аплонов**

---

« \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2016

**ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ**

- федерального государственного бюджетного образовательного  
учреждения высшего образования

«Санкт-Петербургский Государственный Университет»

на диссертационную работу

**РОДИНОЙ АННЫ ВАЛЕРЬЕВНЫ**

**«ОПТИЧЕСКИЕ И СПИНОВЫЕ ЯВЛЕНИЯ**

**В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ КОЛЛОИДНЫХ НАНОСТРУКТУРАХ»,**

представленную на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.10 — физика полупроводников.

Диссертационная работа А.В. Родиной посвящена теоретическому исследованию оптических и спиновых явлений, обусловленных сильным размерным квантованием носителей и их взаимодействием с поверхностью в разных типах коллоидных нанокристаллов кубических и гексагональных полупроводников. Растущий интерес к исследованиям полупроводниковых коллоидных нанокристаллов связан как с фундаментальным характером возникающих задач и описываемых явлений, так и с многообразным прикладным использованием таких нанокристаллов для получения практических результатов в обширной сфере задач в оптоэлектронике, биологии и медицине. По сравнению с другими низкоразмерными структурами, например, квантовыми точками в полупроводниковых гетероструктурах, пространственная локализация носителей в коллоидных нанокристаллах происходит в очень малом объеме, обусловленным их

характерными размерами порядка  $1 \div 5$  нм, а также высокими потенциальными (диэлектрическими) барьерами. В результате такой локализации происходит радикальная перестройка не только энергетического спектра носителей заряда и оптических свойств нанокристаллов, но и взаимодействий между носителями заряда, в том числе, спин-зависимых взаимодействий. Кроме того, вследствие малого объёма локализации носителей резко возрастает роль взаимодействия носителей с поверхностью нанокристаллов, что также отражается на оптических и спиновых свойствах полупроводниковых коллоидных нанокристаллов.

Несмотря на наличие экспериментальных данных по исследованию долгоживущей фотолюминесценции основного состояния в коллоидных нанокристаллах, вопросы о механизмах активации и поляризационных свойствах фотолюминесценции долгое время оставались открытыми. Первые теоретические расчеты эффектов размерного квантования в полупроводниковых нанокристаллах с резкими границами не касались вопросов применимости многозонного *k-p* метода эффективной массы и приближения огибающих волновых функций для описания оптических свойств коллоидных нанокристаллов. Для исследования фундаментальных свойств носителей заряда в конденсированных средах, их спин-зависимых взаимодействий и взаимодействий со светом в условиях сильного размерного квантования и близости поверхности полупроводниковые коллоидные нанокристаллы являются уникальными объектами, что и определяет несомненную **актуальность** диссертационной работы А.В. Родиной для науки и практических приложений.

Диссертация А.В. Родиной имеет структуру, соответствующую рекомендациям ВАК, и состоит из введения, семи глав и заключения. Содержание диссертационной работы изложено на 316 страницах текста, включая 54 рисунка, 5 таблиц и список из 284 библиографических ссылок на оригинальные работы других авторов.

В тексте диссертации обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цели и задачи диссертационной работы, приведены положения, выносимые на защиту, отмечены научная новизна и

практическая ценность результатов работы, даны сведения об апробации работы. В первой главе диссертации рассмотрены методы и результаты (в том числе, полученные автором) расчета уровней размерного квантования носителей заряда в полупроводниковых сферических нанокристаллах. Дана общая формулировка восьмизонной  $k-p$  модели эффективной массы и ее различных вариантов, позволяющих рассчитать спектры размерного квантования носителей заряда в сферических нанокристаллах кубических и гексагональных полупроводников с использованием, так называемых, стандартных граничных условий. Далее изложено разработанное А.В. Родиной обобщение многозонной  $k-p$  модели эффективной массы для наноструктур с резкими границами, включающее обоснование обобщенных граничных условий.

Для теоретического описания излучательной рекомбинации краевого экситона в нанокристаллах А.В. Родиной была построена общая теория активации темного экситона. Рассмотрена тонкая структура энергетических уровней краевого экситона в вытянутых или сплюснутых нанокристаллах полупроводников с кубической или гексагональной симметрией, рассмотрены правила отбора и поляризация дипольно разрешенных оптических переходов светлых экситонов. Детально рассмотрены механизмы активации излучательной рекомбинации темного экситона.

А.В. Родиной построена теория динамической поляризации спинов оборванных связей в процессе излучательной рекомбинации темного экситона и формирования магнитного полярона на оборванных связях на поверхности нанокристаллов; развита общая теория эффекта памяти линейной поляризации и магнитоиндуцированной циркулярной поляризации от ансамбля произвольно ориентированных нанокристаллов с учетом возможных механизмов активации темного экситона и с учетом анизотропии локального электрического поля; построена теория тонкой структуры энергетических уровней биэкситона, положительно и отрицательно заряженных трионов в нанокристаллах CdSe и композитных нанокристаллах CdSe/CdS ядро-оболочка с резким и плавным потенциальными барьерами;

проведено теоретическое моделирование поляризационных и временно-разрешенных исследований фотолюминесценции трионов в магнитном поле.

К числу наиболее важных результатов А.В. Родиной, имеющих большую **научную новизну**, можно отнести следующие:

- исследованы симметрия и размерная зависимость энергетических уровней носителей заряда и правила отбора для оптических переходов между этими уровнями в сферических и эллипсоидальных нанокристаллах;
- предложены обобщенные граничные условия для восьмизонной  $k - p$  модели эффективной массы, позволяющие корректно применять эту модель для наноструктур с резкими границами и учитывать влияние поверхности на оптические свойства нанокристаллов малого размера;
- изучена тонкая структура многочастичных экситонных комплексов (трионов и биэкситонов) в нанокристаллах и определены правила отбора для излучательных оптических переходов. Аналитические результаты получены в общем виде и применимы также к описанию экситонно-примесных комплексов в объемных полупроводниках;
- построены теории спиновой релаксации отрицательно заряженных трионов в магнитном поле и активации излучательной рекомбинации темного экситона в нанокристаллах;
- предложен новый механизм активации темного экситона, основанный на обменном взаимодействии со спинами оборванных связей на поверхности нанокристаллов;
- определены соответствующие различным механизмам активации поляризационные свойства рекомбинации и построена теория линейной и магнитоиндуцированной циркулярной поляризации фотолюминесценции в ансамбле произвольно ориентированных нанокристаллов;
- теоретически предсказано и исследовано новое явление: возникновение макроскопического магнитного момента в немагнитных нанокристаллах в результате динамической поляризации спинов оборванных связей на поверхности нанокристалла и формирования поверхностного магнитного полярона.

Особо следует отметить, что ранее влияние поверхности считалось только негативным, поскольку она рассматривалась как источник неконтролируемых дефектов, приводящим к «паразитным» эффектам. В диссертационной работе А.В. Родиной продемонстрировано, что поверхность может быть ответственна за вполне регулярные и очень интересные эффекты. Наличие на поверхности оборванных связей приводит к образованию на ней поверхностных состояний с ненулевым спином, т.е. парамагнитных центров. Оптическое возбуждение позволяет динамически поляризовать эти спины, что приводит как к перестройке энергетического спектра нанокристаллов (поляронный эффект), так и к изменению их излучательных свойств.

**Достоверность** научных результатов и выводов работы достигается применением современных методов теоретического анализа и численных расчетов, взаимным согласием и непротиворечивостью полученных результатов и выводов, качественным и количественным согласием с результатами большой серии прямых экспериментов, проведенных с использованием современных высокоточных экспериментальных методик.

**Теоретическая и практическая значимость** заключается в том, что в рамках решения общей фундаментальной проблемы были сформулированы и решены конкретные научные задачи, направленные как на исследование фундаментальных свойств носителей в условиях сильного пространственного ограничения, так и на качественное понимание и количественное описание актуальных экспериментальных данных.

Особую ценность диссертационной работы А.В. Родиной представляет её нацеленность на развитие теории для качественной и количественной интерпретации экспериментальных данных, получаемых в ведущих лабораториях различных стран мира. Это делает исследования А.В. Родиной крайне интересными для широкого круга ученых, работающих в этой области.

Результаты работы можно рекомендовать для использования в научных и учебных организациях, в которых ведутся исследования по сходной тематике: в Санкт-Петербургском Государственном Университете,

Московском государственном университете им. М. В. Ломоносова, Физическом институте РАН им. П.Н. Лебедева, Институте физики твердого тела РАН (г. Черноголовка), Институте физики полупроводников им. А.В. Ржанова, а также других вузах и научно-исследовательских институтах.

По диссертации имеются следующие замечания:

1. Теоретические модели были развиты в приближении эффективной массы. При этом используется разложение волновых функций носителей по Блоховским волновым функциям объемного материала, и решаются уравнения для огибающих волновых функций. Хотя такой подход широко используется в литературе (см., например, ссылку [16] в автореферате), он вызывает вопросы о точности получаемых результатов, поскольку, с одной стороны, линейные размеры нанокристаллов сопоставимы с межатомными расстояниями, а с другой, скачок потенциала на гетерогранице нанокристалл/матрица очень велик. В связи с этим желательно сравнение результатов расчетов, полученных методом огибающих, и атомарных расчетов, например, в моделях сильной связи, DFT и других. Это особенно важно для сравнения с экспериментальными результатами, чему посвящена большая часть диссертации.

2. В Главе 3 механизмы активации излучательной рекомбинации темного экситона за счет влияния внешнего магнитного поля и за счет переворота спина оборванной связи на поверхности нанокристалла рассмотрены как независимые друг от друга (см. стр. 122, конец параграфа 3.5). При этом не учтено влияние внешнего магнитного поля на спиновую систему оборванных связей. Такое влияние и взаимодействие этих двух механизмов могут быть важны для расчета степени циркулярной поляризации фотолюминесценции темного экситона в магнитном поле, теория которой разработана в Главе 5 (параграф 5.5), и анализа экспериментальных данных (параграф 5.6).

3. В Главе 5, описывающей моделирование эффекта магнитоиндуцированной циркулярной поляризации фотолуминесценции темного экситона в ансамбле произвольно ориентированных нанокристаллов, не рассматривается зависимость времени жизни темного экситона от угла между магнитным полем и осью анизотропии нанокристалла. Пренебрежение такой зависимостью проявляется в отсутствии зависящих от времени экспоненциальных множителей в формулах (5.36), (5.40) и (5.41). Однако, правомерность такого приближения нигде не обоснована.

Сделанные замечания не носят принципиального характера и не снижают общей высокой оценки диссертационной работы и являются, скорее, пожеланиями к будущему продолжению исследований.

Основные положения диссертации А.В. Родиной, выносимые на защиту, обладают безусловной научной новизной. Работа выполнена на высоком научном уровне и вносит существенный вклад в новое направление – физику оптических и спиновых явлений в полупроводниковых коллоидных нанокристаллах, а также в развитие теории полупроводниковых наноструктур. Результаты работы полностью и своевременно опубликованы в рецензируемых научных изданиях, рекомендуемых ВАК РФ, прошли апробацию в форме докладов и обсуждений на российских и международных конференциях и семинарах. Автореферат правильно и полностью отражает содержание диссертации.

Таким образом, диссертационная работа «Оптические и спиновые явления в полупроводниковых коллоидных наноструктурах» является завершенным научным исследованием, соответствует профилю Совета Д 002.205.02 (специальность 01.04.10 – физика полупроводников), полностью отвечает требованиям ВАК РФ, предъявляемым к докторским диссертациям, представленным на соискание ученой степени доктора наук, в том числе требованиям пунктов 9-14 "Положения о присуждении ученых степеней", утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842, а её автор, Анна Валерьевна Родина, заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.10 — физика полупроводников.

Диссертационная работа А.В. Родиной заслушана и обсуждена на совместном научном семинаре кафедры "Физика твердого тела" физического факультета и лаборатории «Оптика спина» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» 06.09.2016.

Адрес организации:

Российская Федерация, 199034, Санкт-Петербург,

Университетская наб., д. 7/9

Тел.: 324-12-58

Эл. почта: s.aplonov@spbu.ru

Веб-сайт: <http://spbu.ru/>

ИО заведующего кафедрой  
физики твердого тела СПбГУ,  
доктор физико-математических наук

Тел.: 428-45-46

Эл. почта: s.verbin@spbu.ru

Вербин  
Сергей Юрьевич

Заместитель научного руководителя  
лаборатории «Оптика спина» СПбГУ,  
доктор физико-математических наук

Тел.: 428-48-40

Эл. почта: i.ignatiev@spbu.ru

Игнатъев  
Иван Владимирович