

ОТЗЫВ

Официального оппонента Владимира Дмитриевича Кулаковского

на диссертационную работу **Родиной Анны Валерьевны**

**«ОПТИЧЕСКИЕ И СПИНОВЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ КОЛЛОИДНЫХ
НАНОКРИСТАЛЛАХ»,**

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

Диссертационная работа А. В. Родиной посвящена исследованию оптических и спиновых явлений в коллоидных нанокристаллах кубических и гексагональных полупроводников, обусловленных сильным размерным квантованием носителей и их взаимодействием с поверхностью. Коллоидные нанокристаллы являются уникальными квазиульмерными объектами с дискретным энергетическим спектром. Интенсивные исследования нанокристаллов начались около 30 лет тому назад, когда был достигнут прогресс в технологии синтеза нанокристаллов с различными формой и составом. Исследования представляют большой интерес в связи с широкими перспективами их применения в оптоэлектронике, биологии и медицине. Выполненные в работе исследования расширяют имеющиеся представления о фундаментальных свойствах носителей в условиях сильного пространственного ограничения и открывают новые возможности их практического использования в оптоэлектронике и биологии. Поэтому **актуальность** диссертационной работы А. В. Родиной с фундаментальной и прикладной точек зрения не вызывает сомнений.

Основные результаты работы состоят в детальном теоретическом исследовании энергетических спектров как одноэлектронных, так и многочастичных (экситоны, трионы и биэкситоны) состояний в коллоидных нанокристаллах разной симметрии в нулевом магнитном поле и влияния на них магнитного поля, а также правил отбора для оптических переходов в сферических и эллипсоидальных нанокристаллах, механизмов активации излучения темного экситона и динамической поляризации спинов оборванных связей на поверхности нанокристаллов. Для решения поставленных задач А. В. Родиной были предложены обобщенные граничные условия для восьмизонной $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ модели эффективной массы, которые позволили автору корректно применять эту модель для наноструктур с резкими границами и учитывать влияние поверхности на оптические свойства нанокристаллов малого размера. Кроме того, в работе развита теория спиновой релаксации отрицательно заряженных трионов в магнитном поле, предсказано и

исследовано возникновение макроскопического магнитного момента в немагнитных нанокристаллах в результате динамической поляризации оборванных связей на поверхности нанокристаллов и формирование поверхностного магнитного полярона. **Научная новизна** представленной работы не вызывает сомнения.

Диссертация состоит из введения, семи глав и заключения, списков публикаций автора по теме диссертации (27) и цитированной литературы (284), изложенных на 316 страницах. Диссертация содержит 54 рисунка и 5 таблиц.

Во введении автором обоснована актуальность выбранной темы, сформулирована цель диссертационной работы, приведены выносимые на защиту положения, отмечены научная новизна и практическая ценность, содержатся данные об апробации работы.

Первая глава посвящена исследованию состояний электронов и дырок в полупроводниковых сферических нанокристаллах. В ней содержится обзор методов расчета уровней размерного квантования носителей заряда в таких нанокристаллах, приведена общая формулировка восьмизонной $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ модели эффективной массы и ее модификаций для расчета спектров размерного квантования носителей заряда в нанокристаллах кубических и гексагональных полупроводников со стандартными граничными условиями (СГУ). Развитую в рамках восьмизонной $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ модели эффективной массы теорию размерного квантования носителей и кулоновских взаимодействий между ними в нанокристаллах А. В. Родина использовала для нахождения правил отбора для оптических переходов, показала, что они существенно отличаются от предсказанных однозонной моделью и идентифицировала максимумы в экспериментальных спектрах поглощения нанокристаллов CdSe. Впервые особое внимание уделено эффекту диэлектрического ограничения, связанному с разницей диэлектрических констант внутри и снаружи нанокристалла, и показано, что оно усиливает кулоновское взаимодействие между носителями и увеличивает энергии их размерного квантования, так что в результате эти два эффекта почти компенсируют друг друга при расчете энергий оптических переходов в сферических структурах.

Во второй главе А. В. Родина исследует влияние поверхности на энергетический спектр электронов в нанокристаллах. Она обратила внимание на тот факт, что многозонный $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ метод эффективной массы и приближение огибающих волновых функций, широко используемые для описания оптических свойств низкоразмерных полупроводниковых наноструктур, применимы только к материалам и структурам, обладающим трансляционной инвариантностью и плавно изменяющимся потенциалом. Наличие же резкой границы в полупроводниковых нанокристаллах, окруженных органической средой или вакуумом, поверхность которых представляет резкий и почти непроницаемый потенциальный барьер, ведет к подмешиванию состояний удаленных зон, смешиванию состояний с различной симметрией и формированию состояний,

локализованных вблизи поверхности. А. В. Родиной удалось решить проблему резкой границы путем обобщения восьмизонного $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ метода эффективной массы для наноструктур с резкими границами и формулировки обобщенных граничных условий (ОГУ) для плавной части огибающей волновой функции, которая не содержит нефизических коротковолновых компонент, быстро осциллирующих или затухающих вблизи гетерограницы или поверхности наноструктуры. При этом ею показано, что предложенные ОГУ вместе с многозонным $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ гамильтонианом модели эффективной массы следуют также из вариационного принципа наименьшего действия.

Главы 3-7 посвящены исследованию экситонных состояний в нанокристаллах с размерами, меньшими борновского радиуса экситонов в объемном полупроводнике. Анизотропия нанокристаллов и обменное электрон-дырочное взаимодействие в экситоне ведут к расщеплению экситонного состояния на ряд подуровней.

В главе 3 А. В. Родина детально исследует активацию люминесценции из нижайшего темного экситонного состояния за счет подмешивания состояний светлых экситонов возмущениями при понижении симметрии. Помимо исследования известных механизмов (магнитное поле, фононы) А. В. Родина предложила новый механизм, связанный с обменным взаимодействием спина электрона в экситоне со спинами оборванных связей на поверхности нанокристалла и показала, что данный механизм является единственным, приводящим в нулевом магнитном поле к рекомбинации, поляризованной строго перпендикулярно оси анизотропии нанокристалла.

В 4 главе А. В. Родина изложила результаты теоретического исследования динамической поляризации спинов оборванных связей на поверхности немагнитных полупроводниковых нанокристаллов. На основе этого исследования ею предсказано, что динамическая поляризация спинов может приводить к возникновению макроскопического магнитного момента и образованию поверхностного магнитного полярона при низких температурах, и показано, что формирование магнитного полярона и его подавление с ростом температуры определяют температурную активацию времени жизни темного экситона. Критическая температура формирования полярона и поляронная энергия прямо пропорциональны полной энергии обменного взаимодействия между спином электрона в нанокристалле и спинами оборванных связей на поверхности.

Пятая глава посвящена исследованиям поляризационных свойств фотолюминесценции экситонов от ансамбля нанокристаллов. Внимание А. В. Родиной привлек обнаруженный экспериментально эффект памяти линейной поляризации в ансамбле нанокристаллов CdSe. Ею развита общая теория эффекта памяти линейной поляризации и магнитоиндуцированной циркулярной поляризации в ансамбле произвольно ориентированных нанокристаллов с учетом разных механизмов активации темного экситона и анизотропии перенормировки локального электрического поля света,

на основании которой предложена методика экспериментального определения доминирующего механизма активации темного экситона в нулевом магнитном поле.

В шестой главе А. В. Родина всесторонне исследовала тонкую структуру и матричные элементы переходов в многочастичных комплексах - трионах и биэкситонах - в нанокристаллах CdSe и композитных нанокристаллах CdSe/CdS ядро/оболочка с резким и плавным потенциальными барьерами. В частности, она показала, что основное состояние двух дырок в трионе и биэкситоне в квазисферических нанокристаллах в случае полной компенсации анизотропного расщепления дырок характеризуется полным моментом $J = 2$, рассчитала зависимости энергии обменного взаимодействия между электроном и дырками в положительно заряженных трионах в нанокристаллах CdSe/CdS ядро/оболочка от толщины оболочки CdS и плотности распределения заряда в отрицательно заряженных трионах.

В седьмой главе А. В. Родина детально исследовала свойства трионов в нанокристаллах CdSe/CdS, построила модели спиновой релаксации между зеемановскими подуровнями основного состояния отрицательно заряженного триона и формирования равновесной и неравновесной циркулярной поляризации ФЛ отрицательно заряженных трионов в магнитном поле, которые хорошо описывают результаты экспериментальных исследований заряженных трионов в магнитном поле.

В качестве замечания следует отметить, что хотя использованное в работе приближение для расчета матричных элементов для переходов в нанокристаллах с "темными" экситонными состояниями - второй порядок теории возмущений, с использованием экситонных волновых функций в высокосимметричных сферических нанокристаллах - является достаточно хорошим для экситонных состояний в квантовых точках, данные расчеты для полноты исследования весьма желательно было бы предварять теоретико-групповым анализом, который, с одной стороны, позволяет однозначно расклассифицировать разрешенные и запрещенные переходы на основании симметричного анализа, а с другой - делает прозрачной физическую природу правил отбора. Такой анализ был бы особенно полезен при рассмотрении влияния на излучательную рекомбинацию темного экситона его взаимодействия со спинами оборванных связей на поверхности нанокристалла, поскольку в рамках использованного приближения увидеть физическую причину понижения симметрии достаточно сложно.

Можно также отметить, что в главе 6 при рассмотрении возможных биэкситонных состояний автор, ссылаясь на принцип Паули, ограничивается рассмотрением состояний со спиновым дублетом электронов и с моментами 0 и 2 дырок, стабильных в объемных полупроводниках. Стабильные же в нанокристаллах состояния с двумя одинаковыми проекциями спинов электронов или моментов дырок, принадлежащими разным квантованным уровням выпали из поля зрения автора.

В качестве замечания, следует также отметить, что в диссертации используется ряд жаргонных выражений, таких как “анизотропия правил отбора для дипольных переходов”, “сферические и эллипсоидальные квантованные моды фононов”, употребление которых в научном тексте вряд ли оправдано.

В заключение, А. В. Родина является признанным специалистом в области физики полупроводниковых коллоидных нанокристаллов. Ею опубликовано большое число работ в ведущих отечественных и зарубежных журналах, в том числе, в *Physical Review B*, *Nano Letters*, *Nature Nanotechnology*, работы многократно и с успехом представлялись на самых известных международных конференциях по физике низкоразмерных систем и полупроводников, в том числе и приглашенными докладами, что подтверждает **новизну** и **достоверность** полученных результатов. Поставленную в диссертации цель – развитие теоретических методов исследования оптических и спиновых явлений, обусловленных сильным размерным квантованием носителей и их взаимодействием с поверхностными состояниями в нанокристаллах кубических и гексагональных полупроводников – следует считать выполненной. Полученные результаты вносят существенный вклад в физику оптических и спиновых явлений в полупроводниковых коллоидных нанокристаллах. Актуальность исследований, новизна и достоверность выводов, сделанных в диссертационной работе А. В. Родиной, не вызывают сомнений. Несомненна и практическая значимость диссертации: выполненные в диссертации исследования оптических свойств коллоидных нанокристаллов безусловно найдут применение в оптоэлектронике, биологии и медицине. Это определяет **научную и практическую значимость** диссертации.

Основные результаты, полученные в диссертации, могут быть рекомендованы к использованию в организациях, проводящих исследования в области физики полупроводников и ведущих разработку приборов и устройств оптоэлектроники (Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Институт физики твердого тела РАН, Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Институт физики полупроводников СО РАН, Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Институт радиотехники и электроники РАН, Институт физики микроструктур РАН, РИЦ «Курчатовский Институт», МГУ им. М.В. Ломоносова, СПбГУ, СПбГПУ, СПбГУ, ИТМО и др.), а также применяющих полупроводниковые коллоидные нанокристаллы для исследования биологических объектов и медицинской диагностики (Институт Цитологии РАН, Институт биоорганической химии им. М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН и др.)

Диссертационная работа А.В. Родиной производит очень хорошее впечатление. Научные положения и результаты диссертации хорошо аргументированы и обоснованы.

Основные результаты работы полностью отражены в публикациях в авторитетных российских и международных журналах, докладывались на основных российских и международных конференциях, хорошо известны специалистам в нашей стране и за ее пределами. Автореферат правильно и достаточно полно отражает содержание диссертационной работы.

Таким образом, диссертация А.В. Родиной на соискание ученой степени доктора физико-математических наук является законченной научно-квалификационной работой и полностью отвечает требованиям п. 9 Положения "О порядке присуждения ученых степеней" № 842, предъявляемым к диссертациям, представленным на соискание ученой степени доктора физико-математических наук, а ее автор – Родина Анна Валерьевна, безусловно, заслуживает присвоения ей искомой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.10 – физика полупроводников.

Официальный оппонент

Кулаковский Владимир Дмитриевич

Член корр. РАН, доктор физ.-мат. наук,

зам. директора ИФТТ РАН по научной работе,

зав. лабораторией неравновесных электронных процессов

Кулаковский В.Д.

ФБГУН Институт физики твердого тела РАН

142432 Московская обл.

Черноголовка

Ул. Академика Осипьяна, 2

Тел. (496)522-26-91

kulakovs@issp.ac.ru

Подпись Кулаковского Владимира Дмитриевича удостоверяю

Ученый секретарь ИФТТ РАН

Д.ф.-м.н

Абросимова Галина Евгеньевна