

ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию на соискание учёной степени
доктора физико-математических наук
Смирнова Александра Михайловича
на тему: «Резонансные нелинейно-оптические явления в коллоидных
растворах нанокристаллов»
по специальности 1.3.11 – «Физика полупроводников»

В настоящее время полупроводниковые нанокристаллы уверенно входят в арсенал средств оптоэлектроники, нанофотоники и квантовых технологий. Получение коллоидных нанокристаллов основано на низкочастотном методе синтеза из раствора с возможностью направленного изменения физических свойств под конкретную задачу и варьирования значений ширины запрещенной зоны в широком диапазоне (от ультрафиолетовой до средней инфракрасной области). Полупроводниковые коллоидные нанокристаллы характеризуются широким спектром возможных материалов и форм (нульмерные квантовые точки, одномерные наностержни и двумерные нанопластины). Прогресс в области коллоидных технологий позволил в значительной степени преодолеть недостаток, присущий коллоидным нанокристаллам – мерцание излучения – путем использования структур типа «ядро-оболочка». Толщина планарных нанопластин может быть задана на атомном уровне. Появилась возможность управлять размерностью, использовать различные полупроводники, варьировать кристаллическую структуру, а также контролировать поверхностные связи и заряды, непосредственно влияющие на экситонные состояния и их взаимодействия, которые определяют линейные и нелинейные оптические свойства полупроводниковых нанокристаллов. Определение величин оптических нелинейностей и фундаментальных свойств новых наноструктур является ключевым фактором для использования их преимуществ при

создании и улучшении характеристик широкого круга оптоэлектронных устройств. Все вышесказанное определяет **высокую актуальность** представленных в диссертации исследований фундаментальных свойств экситонов и экситон-экситонных взаимодействий, и, в целом, нелинейных оптических свойств коллоидных нанокристаллов.

Следует также отметить, что значительная часть работы направлена на **новую область нелинейной оптики**: создание динамических структур с перестраиваемыми оптическими свойствами на основе полупроводниковых наноструктур в коллоидных растворах. Формируемые динамические фотонные кристаллы в коллоидных растворах полупроводниковых наноструктур обладают существенно отличными оптическими и нелинейно-оптическими свойствами по сравнению с традиционно создаваемыми статическими фотонными кристаллами. Развитие физики динамических фотонных кристаллов может обеспечить единую платформу для решения различных задач обработки, передачи и преобразования оптической информации в будущем, что определяет также высокую **практическую значимость** диссертационной работы.

Диссертация написана подробно, хорошим и понятным языком и хорошо структурирована. Она состоит из введения, шести глав и заключения, списков публикаций автора по теме диссертации (42, включая авторские свидетельства и другие публикации) и цитированной литературы (615), изложенных на 311 страницах.

Во введении автором обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цель и задачи диссертационной работы, описаны методы исследования (в том числе отмечены разработанные автором новые экспериментальные методы и роль теоретического моделирования результатов), приведены выносимые на защиту положения, отмечены научная новизна и практическая ценность, содержатся данные об апробации работы.

В главе 1 представлен обзор и анализ литературных данных, посвящённых оптическим, оптоэлектронным и нелинейно-оптическим свойствам сферических и несферических нанокристаллов и нанопластинок различной морфологии в зависимости от состава, размера и легирования. Рассмотрены теоретические основы нелинейных оптических явлений в полупроводниках пониженной размерности, а также вопросы самодифракции на наведенных дифракционных решетках и основные особенности динамических фотонных кристаллов. Обсуждаются также основные направления практического применения коллоидных нанокристаллов и нанопластинок.

Глава 2 посвящена исследованиям нелинейной модуляции поглощения в коллоидных растворах нанокристаллов на основе CdSe. Изучено влияние экситон-фононного взаимодействия и штарковского сдвига на нелинейную модуляцию поглощения в зависимости от интенсивности возбуждающих наносекундных импульсов и отстройки от частоты резонансного экситонного перехода. На основе результатов главы 2 сформулировано **выносимое на защиту положение 1**.

В главе 3 представлены результаты исследований нелинейных оптических свойств коллоидных растворов нанопластинок на основе CdSe. Проанализированы процессы заполнения фазового пространства экситонов, сопровождаемые экситон-фононным взаимодействием и обменом энергией между экситонами. Показано, что ограничение амплитуды модуляции поглощения может быть объяснено экситон-экситонным взаимодействием, приводящим к ускоренной релаксации экситонов. При этом установлена зависимость от материала оболочки (CdS, ZnS и CdS/ZnS), а также от концентрации нанопластинок в коллоидном растворе. Впервые экспериментально удалось достичь перехода от режима ограничения поглощения к режиму оптического усиления в коллоидных растворах

нанопластинок CdSe/CdS, изменяя концентрацию нанопластинок. На основе результатов главы 2 сформулировано **выносимое на защиту положение 2**.

В Главе 4 исследованы возможности управления примесной фотолюминесценцией коллоидных растворов нанотетраподов CdSe в зависимости от степени их легирования медью и интенсивности возбуждения, а также особенности нелинейной фотолюминесценции гетероструктурных нанотетраподов CdTe/CdSe, обусловленной конкуренцией не прямых и прямых оптических переходов. На основе результатов главы 4 сформулированы **выносимые на защиту положения 3 и 4**.

Глава 5 посвящена процессам самодифракции лазерных импульсов в коллоидных растворах нанокристаллов на основе CdSe. Изучены и объяснены процессы самовоздействия и формирования новых лучей в сильнопоглощающих коллоидных растворах нанокристаллов. Показано, что эффективность самодифракции на нестационарной дифракционной решётке в коллоидных растворах нанокристаллов зависит от отстройки суммарной энергии фотонов от экситонного резонанса. При этом величина кубической нелинейной восприимчивости зависит от интенсивности возбуждения из-за штарковского сдвига спектра экситонного поглощения. На основе результатов главы 5 сформулированы **выносимые на защиту положения 5 и 6**.

В главе 6 предложен и реализован новый метод создания одномерных, двумерных и трёхмерных перестраиваемых динамических фотонных кристаллов с помощью взаимодействующих некопланарных лазерных импульсов. Разработанный метод, основан на формировании периодической модуляции показателя преломления и поглощения при возбуждении основного экситонного перехода в коллоидном растворе нанокристаллов пикосекундными лазерными импульсами. Размерность динамических фотонных кристаллов может переключаться изменением количества,

геометрии и поляризации взаимодействующих волн. На основе результатов главы 6 сформулировано **выносимое на защиту положение 7**.

Заключение диссертации резюмирует полученные результаты, которые безусловно являются новыми и значимыми.

При этом диссертация производит очень цельное впечатление. В качестве **сильной стороны диссертации** следует отметить тесную взаимосвязь проведенных исследований. Например, полученные в Главе 2 фундаментальные знания об особенностях нелинейного поглощения растворов коллоидных нанокристаллов на основе CdSe применяются в Главах 5 и 6 для развития и теоретического обоснования новых методов формирования дифракционных решеток и динамических фотонных кристаллов.

Достоверность полученных в диссертации Смирнова А. М. результатов основывается на использовании современного научного оборудования и применении современных и проверенных экспериментальных методов. Достоверность результатов подтверждается сопоставлением данных экспериментальных исследований с проведенным в работе теоретическим моделированием. При этом следует отметить тщательный анализ и интерпретацию экспериментальных результатов на основе существующих теоретических моделей. Все научные результаты и сформулированные на их основе научные положения, выводы и рекомендации хорошо **аргументированы и обоснованы**. Их **новизна** также не вызывает сомнений и обусловлена как новизной поставленных задач исследований, так и разработкой новых экспериментальных методов. Полученные результаты вносят существенный вклад в физику нелинейных оптических явлений в полупроводниковых наноструктурах и развивают новую область нелинейной оптики.

Основные результаты работы полностью отражены в публикациях в авторитетных российских и международных журналах, докладывались на

основных российских и международных конференциях. Автореферат правильно и достаточно полно отражает содержание диссертационной работы.

По содержанию диссертации можно сделать следующие **замечания**:

1. На Рисунке 1.5а показана схема зонной структуры нанопластинок CdSe с учетом сложной структуры валентной зоны (структура цинковой обманки) и расщепления зон тяжелых и легких дырок в результате размерного квантования вдоль оси. На этом (и последующих рисунках в диссертации, опирающихся на данную зонную структуру), законы дисперсии тяжелых и легких дырок в плоскости показаны как параболические с тяжелой и легкой эффективной массами, соответственно. Это неверная картина, так как массы легких и тяжелых дырок в структурах с цинковой обманкой сильно анизотропны, и как следствие, дисперсия тяжелых дырок в плоскости определяется меньшей массой, чем дисперсия легких дырок. Это хорошо видно в рамках модели эффективного Гамильтониана Латтинжера, которая обсуждается до Рисунка 1.5 для объяснения размерного квантования в нанопластинках. Следует отметить, что при некоторых значениях волнового вектора подзоны тяжелых и легких дырок могут анти-пересечься, что видно из результатов расчетов методом функционала плотности (DFT).
2. В Главе 2 проводилось моделирование нелинейного поглощения сферических нанокристаллов с учетом сдвига уровня одиночной точки под действием зарядово-индуцированного эффекта Штарка. Для связи сдвига энергии основного экситонного состояния с величиной эффективного электрического поля применялись упрощенные формулы (2.5) и (2.6). Однако кажется, что приведенные формулы справедливы только в режиме квантования экситона как целого. При этом не уточняется, какая именно эффективная масса экситона, приведенная или трансляционная, входит в энергию уровня. В режиме сильного размерного квантования электронов и дырок возникает вопрос, обусловлен ли сдвиг энергии перехода сдвигом

уровня электрона или сдвигом уровня дырки или их суммарными сдвигами. Хотя моделирование экспериментальных результатов безусловно указывает на наличие низкоэнергетического сдвига в результате эффекта Штарка, оценки эффективного электрического поля могут быть очень приближенными.

3. В Главе 3 для моделирования эволюции концентрации электронов и экситонов в присутствии экситон-экситонного взаимодействия в нанопластинках на основе CdSe применялись кинетические уравнения (3.22) и (3.23). Предполагалось, что возбуждающий лазерный импульс генерирует только несвязанные электронно-дырочные пары, а генерация экситонов происходит в таком случае нелинейно по возбуждению. Это не верно в случае возбуждения в резонанс с энергией перехода тяжелого экситона, так как энергия связи экситона в этих структурах порядка 100-200 мэВ и сопоставима с расщеплением между легкими и тяжелыми дырками. Нужно ли учитывать одновременно кинетические уравнения для легких и тяжелых экситонов в случае возбуждения, позволяющего рождение как свободных электронов и тяжелых дырок, так и экситонов с легкими дырками? Нужно ли учитывать образование трионов и биэкситонов в нелинейном режиме?

4. В Главе 4 экспериментально обнаружено наведенное увеличение поглощения в области перехода с нижнего уровня электрона на второй уровень дырки $2S_{13/2}$ в коллоидных нанотетраподах CdSe, легированных Cu. Это увеличение в работе объяснено влиянием наведенного электрического поля, возникающего при переходе дырок на примесные состояния. Однако не понятно, каким образом поле действует именно на этот переход между уровнями электрона и дырки одинаковой четности.

5. В диссертации нет единого списка обозначений, используемых в формулах и на рисунках. Имеет место непоследовательность в использовании обозначений: в некоторых случаях для одного и того же понятия вводятся разные обозначения (например, для диэлектрической проницаемости внутри

нанокристаллов), в некоторых – одинаковые обозначения для разных величин, в том числе для величин разной размерности (например, I для числа фотонов на единицу площади в единицу времени и для интенсивности излучения).

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.3.11 – «Физика полупроводников» (по физико-математическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова, а также оформлена, согласно приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

Таким образом, соискатель Смирнов Александр Михайлович заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.11 – «Физика полупроводников».

Официальный оппонент:

доктор физико-математических наук,
профессор РАН,
главный научный сотрудник лаборатории
спиновых и оптических явлений в полупроводниках,
ФГБУН ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН

Родина Анна Валерьевна



02.11.2022

Подпись Родина А.В. удостоверяю
зав.отделом кадров ФТИ им.А.Ф.Иоффе


Е.М. Сусилов

02.11.2022



Контактные данные:

тел.: 7(921)6501352, e-mail: anna.rodina@mail.ioffe.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация:

01.04.10 – Физика полупроводников

Адрес места работы:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-
технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук (ФТИ им.
А.Ф. Иоффе),

Россия, 194021, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26

Тел.: +7 (812) 297-2245

Факс: +7 (812) 297-1017

Электронная почта: post@mail.ioffe.ru