

Отзыв

официального оппонента доктора физико-математических наук Макарова Сергея Владимировича на диссертацию Мелякова Сергея Романовича «Когерентная спиновая динамика носителей заряда и экситонов в нанокристаллах свинцово-галоидных перовскитов», представленную на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. – Физика конденсированного состояния

Диссертация посвящена экспериментальному исследованию когерентной спиновой динамики носителей заряда и экситонов в нанокристаллах свинцово-галоидных перовскитов. Свинцово-галоидные перовскиты активно изучаются благодаря своим выдающимся оптическим свойствам и перспективам применения в устройствах фотоники, оптоэлектроники и спинтроники нового поколения. Однако зонная структура, экситонные состояния и спиновые свойства этих материалов и, в особенности, их наноструктур остаются слабо изученными. Таким образом, тема диссертации является **современной и актуальной**. Целью данной работы ставится экспериментальное исследование спиновых свойств носителей заряда и экситонов в нанокристаллах свинцово-галоидных перовскитов методами когерентной оптической спектроскопии. Эксперименты выполняются в широком температурном диапазоне: от температуры жидкого гелия вплоть до комнатной температуры. Исследуются нанокристаллы CsPbBr_3 , $\text{CsPb}(\text{Cl},\text{Br})_3$ и CsPbI_3 , полученные методами коллоидного синтеза и синтеза в стеклянной матрице. Автор наблюдает когерентную спиновую динамику электронов, дырок и экситонов, что позволяет определить g -факторы, времена спиновой релаксации и дефазировки, а также величины расщепления тонкой структуры светлого экситона. Проведено тщательное исследование влияния размерного квантования на спиновые и экситонные свойства нанокристаллов свинцово-галоидных перовскитов. Отдельное внимание также уделено взаимодействию носителей заряда с ядерной спиновой системой. Автор грамотно ставит цели работы, подробно описывает методологию, полученные результаты и их интерпретацию.

Диссертационная работа Мелякова С.Р. состоит из введения, шести глав, заключения и списка использованной литературы. Общий объём диссертации составляет 149 страниц, включая 43 рисунка, 1 таблицу и 129 литературных источников.

Во введении обоснована актуальность темы исследования, поставлены цель и задачи работы, сформулированы положения, выносимые на защиту, раскрыты научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

Первая глава приводит обзор литературы, посвященной свинцово-галогидным перовскитам, их оптическим и спиновым свойствам.

Вторая глава посвящена описанию методов и исследуемых образцов. В данной работе автор использует метод накачка-зондирование с временным и поляризационным разрешением для исследования нанокристаллов свинцово-галогидных перовскитов различного состава (CsPbBr_3 , $\text{CsPb}(\text{Cl},\text{Br})_3$ и CsPbI_3). Описание выполнено детально и позволяет оценить корректность полученных в данной работе экспериментальных результатов.

Третья глава посвящена исследованию когерентной спиновой динамики носителей заряда в нанокристаллах CsPbBr_3 , $\text{CsPb}(\text{Cl},\text{Br})_3$ и CsPbI_3 . Показано, что данные нанокристаллы могут быть положительно, отрицательно и нейтрально заряженными. Наблюдаемая спиновая динамика слабо зависит от метода синтеза нанокристаллов. Продемонстрирована дырочная спиновая прецессия при комнатной температуре. Обнаружена спиновая прецессия в нулевом магнитном поле, вызванная сверхтонким взаимодействием с флуктуациями ядерного спина.

В четвёртой главе исследуется зависимость g-факторов носителей заряда и экситонов от размера нанокристаллов и температуры. Электронный g-фактор существенно уменьшается при уменьшении размера нанокристалла. Это объясняется смешиванием различных состояний внутри зоны проводимости. Дырочный g-фактор, наоборот, возрастает с уменьшением размера нанокристаллов. Однако, сумма электронного и дырочного g-факторов, соответствующая g-фактору светлого экситона, остаётся практически постоянной.

Пятая глава посвящена исследованию сверхтонкого взаимодействия носителей заряда с ядерной спиновой системой. Это взаимодействие наблюдается в виде спиновой прецессии в нулевом внешнем магнитном поле. Измеренные характерные энергии сверхтонкого взаимодействия составляют 1-5 мкэВ. Экспериментально показано, что

электроны в зоне проводимости нанокристаллов CsPbI₃ взаимодействуют в основном с ядрами йода. Анализ полученных экспериментальных данных позволил впервые оценить константу сверхтонкого взаимодействия электрона с ядрами йода в твёрдом теле.

В шестой главе исследована тонкая структура светлого экситона в нанокристаллах CsPbI₃. В динамике фарадеевского вращения наблюдаются квантовые биения на уровнях тонкой структуры светлого экситона. Из частот квантовых биений автор определяет энергии расщеплений тонкой структуры и устанавливает их зависимость от размера нанокристаллов и температуры.

В заклучении обобщены основные результаты работы и показано, что они подтверждают сформулированные положения, выносимые на защиту.

Можно выделить следующие основные результаты данной работы, обладающие **новизной и теоретической значимостью**:

1. Спиновая динамика носителей заряда в нанокристаллах свинцово-галогенидных перовскитов наблюдается в широком температурном диапазоне. Это свидетельствует о более слабых механизмах спиновой релаксации по сравнению с другими полупроводниковыми системами.

2. Обнаружена сильная перенормировка g-факторов электронов и дырок от размера нанокристаллов. При этом экситонный g-фактор остаётся практически постоянным.

3. Исследовано сверхтонкое взаимодействие носителей заряда с ядерными спинами. Впервые наблюдалась прецессия электронных и дырочных спинов в сверхтонком поле ядерных флуктуаций. Оценена константа сверхтонкого взаимодействия электронов с ядрами йода в твёрдом теле, которая составляет 190 мкЭВ.

4. Измерены величины расщеплений тонкой структуры светлого экситона, вызванных анизотропией обменного взаимодействия в нанокристаллах. Показано, что расщепления тонкой структуры зависят от размера нанокристаллов и температуры и составляют от сотен мкЭВ до нескольких мЭВ.

Достоверность и обоснованность представленных результатов подтверждается использованием современного оборудования, физической обоснованностью используемых

методов, а также согласием полученных результатов с известными теоретическими моделями и результатами, полученными для других систем. Часть результатов подтверждается сравнением данных, полученных с помощью разных экспериментальных методик.

Диссертация Мелякова С.Р. является полноценным исследованием спиновых свойств носителей заряда и экситонов в нанокристаллах свинцово-галогидных перовскитов. Результаты опубликованы в 6 статьях в журналах, входящих в основные международные публикационные базы (Web of Science и Scopus) и перечень ВАК. Работа грамотно написана и подробно раскрывает полученные результаты, а положения, выносимые на защиту, полностью обоснованы.

Несмотря на вышесказанное можно выделить несколько замечаний к данной работе:

1. При измерении были использованы нанокристаллы, полученные как коллоидным синтезом, так и в стеклянной матрице. При этом работа строится на обобщении свойств данных двух типов нанокристаллов. Однако известно, что нанокристаллы, полученные из раствора, обладают оболочкой из лигандов, которые существенным образом влияют на оптические свойства нанокристалла. К сожалению, в диссертационной работе соискатель пренебрегает таким влиянием, что ставит под сомнение возможность обобщения наблюдаемых эффектов на все типы нанокристаллов.

2. В работе не исследовано влияние формы нанокристаллов на измеряемые параметры. Однако известно, что геометрические свойства перовскитных нанокристаллов зачастую существенным образом влияют на оптические свойства таких систем.

Данные замечания не снижают ценность работы. Диссертация выполнена на высоком уровне и соответствует специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния. В автореферате Меляков С.Р. корректно отражает материалы данной диссертации.

Диссертация Мелякова Сергея Романовича «Когерентная спиновая динамика носителей заряда и экситонов в нанокристаллах свинцово-галогидных перовскитов» является законченной научно-квалификационной работой и удовлетворяет всем требованиям к кандидатским диссертациям, установленным Положением о присуждении

учёных степеней, утверждённым постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 г., а её автор – Меляков Сергей Романович, заслуживает присуждения учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 - Физика конденсированного состояния.

Официальный оппонент:

доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник Физического факультета, директор инжинирингового центра фотоники и оптоэлектроники, заведующий лабораторией гибридной нанофотоники и оптоэлектроники Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский университет ИТМО»

Макаров Сергей Владимирович

«09» апреля 2026

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет ИТМО»

197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., д. 49, лит. А

тел. +7 911 760 96 35

Email: svmakarov@itmo.ru

Список основных работ оппонента д.ф.-м.н. С.В. Макарова по теме защищаемой диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет:

1. Masharin M. A., Shahnazaryan V. A., Iorsh I. V., Makarov S. V., Samusev A. K., Shelykh I. A. Room-temperature polaron-mediated polariton nonlinearity in MAPbBr₃ perovskites // ACS Photonics. – 2023. – Т. 10. – №. 3. – С. 691-698.
2. Su Y., Zhou Y., Xiang H., Sandzhieva M. A., Makarov S. V., Chen Z., Zeng H. et al. Strongly-Confining Small-Size Perovskite Quantum Dots for Pure-Color Light Emitting Diodes // Advanced Optical Materials. – 2025. – Т. 13. – №. 29. – С. e02048.
3. Mastalieva V., Makarov S. et al. Green perovskite CsPbBr₃ light-emitting electrochemical cells with distributed Si nanowires-based electrodes for flexible applications // Journal of Semiconductors. – 2025. – Т. 46. – №. 7. – С. 072801.
4. Chestnov I., Makarov S. et al. Stimulated Exciton–Polariton Scattering in Hybrid Halide Perovskites // ACS Photonics. – 2025. – Т. 12. – №. 2. – С. 801-808.
5. Kuzmenko N. K., Makarov S. V. et al. Erasable laser 3D printing of stable perovskite CsPbBr₃ nanocrystals in fluorophosphate glass // Nanoscale. – 2025. – Т. 17. – №. 29. – С. 17384-17396.
6. Solovev I. A., Makarov S. V. et al. Robust Free Excitons in CH₃NH₃PbI₃ Halide Perovskite Revealed by Four-Wave Mixing // Advanced Optical Materials. – 2024. – Т. 12. – №. 15. – С. 2303049.
7. Ermolaev G., Makarov S. et al. Giant and tunable excitonic optical anisotropy in single-crystal halide perovskites // Nano Letters. – 2023. – Т. 23. – №. 7. – С. 2570-2577.