

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

доктора физико-математических наук
Слюсаревой Евгении Алексеевны
на диссертационную работу САВЧЕНКО Сергея Станиславовича
«Спектрально-температурные закономерности оптического поглощения
и люминесценции квантовых точек InP/ZnS»,
представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук
по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния

1. Актуальность темы исследования

Нетоксичные, фотостабильные, эффективные фотолуминофоры с настраиваемым испусканием имеют высокотехнологичное применение при создании когерентных и некогерентных источников света требуемого спектрального состава, а также люминесцентных меток и зондов. В контексте применения для этой цели диспергируемых полупроводниковых нанокристаллов, наиболее исследованными являются нанокристаллы типа A_2B_6 , изучение которых началось более двадцати лет назад с пионерских работ по реализации их водного синтеза. Однако совместить требуемый набор свойств для использования в функциональной фотонике оказывается достаточно сложно. Высокий квантовый выход обеспечивался материалом с высокой токсичностью, уменьшение размеров нанокристаллов приводит к желаемой селективности излучения, но увеличивает количество поверхностных ловушек, спектральная перестройка ограничивается узким интервалом и тд.

Диссертационная работа Савченко С.С. посвящена всестороннему изучению механизмов фотолуминесценции нанокристаллов типа ядро(A_3B_5)/оболочка InP/ZnS, которые помимо низкой токсичности обладают устойчивыми спектральными характеристиками в широком температурном диапазоне. Это делает их востребованными при создании источников белого света, люминесцентных датчиков температуры с высоким пространственным разрешением в задачах микро- и наноэлектроники, фотоники и биомедицинских приложений. Поисковые исследования в направлении обеспечения необходимого набора свойств оптического материала, особенно в условиях острой необходимости в импортозамещении, являются актуальными.

2. Научная новизна диссертационной работы, ее теоретическая и практическая значимость для дальнейшего развития науки

Научная новизна заключается в выявлении механизмов, приводящих к проявлению температурозависимых оптических свойств (поглощения и фотолуминесценции) нанокристаллов и количественной оценке параметров, характеризующих эти механизмы:

- на основе анализа оптического поглощения в нанокристаллах InP/ZnS в диапазоне температур 6.5–296 К впервые выполнены оценки параметров экситон-фононного взаимодействия, определены значения температурного коэффициента ширины запрещенной зоны ядра;

- количественно описано температурное поведение первой экситонной полосы поглощения для исследуемых ансамблей нанокристаллов, температурная зависимость стокового сдвига обсуждена в терминах тонкой структуры экситонных состояний;

- описаны закономерности температурного тушения фотолюминесценции в диапазоне от 6.5 до 296 К с учетом распределения по энергии соответствующих активационных барьеров, предложены зонные модели для описания возможных механизмов безызлучательных процессов;

- показано наличие рекомбинационных центров свечения, преимущественно связанных с собственными точечными дефектами, а также высказано предположение об общей природе ловушек в х нанокристаллах различного размера.

Теоретическая и практическая значимость работы заключается в том, что полученные взаимосвязи и закономерности могут быть использованы для реализации направленного синтеза материалов с требуемыми характеристиками. Используемые в работе методические и теоретические подходы выходят за рамки изучения конкретного материала. Результаты диссертационной работы расширяют представления о механизмах температурного тушения фотолюминесценции в полупроводниковых нанокристаллах ядро/оболочка I-типа на основе InP. Синтезированы композиционные нанолуминофоры на основе нанокристаллов InP/ZnS и нанопористого оксида алюминия могут быть использованы для создания источников белого света.

3. Общая характеристика работы

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка сокращений и списка литературы.

В первой главе дан обзор современных представлений о природе оптических свойств нанокристаллов на основе InP. Показано, что в сравнении с нанокристаллами типа A_2B_6 на основе халькогенидов эти объекты характеризуются меньшим квантовым выходом, большей шириной распределения по размерам, большим интервалом спектральной перестройки и меньшей токсичностью. Использование широкозонной оболочки ZnS позволяет увеличить квантовый выход фотолюминесценции и расширить перестройку спектра. Наблюдаемые спектры испускания включают экситонные и дефект-связанные переходы и подвержены эффектам переизлучения за счет ферстеровского механизма. Приведенные данные о температурных закономерностях спектральных и кинетических

характеристик излучательного процесса в InP/ZnS способствуют пониманию природы испускания нанокристаллов. Представлено направление практического использования нанокристаллов, связанное с получением источников белого света. На основе проведенного литературного обзора определены цели и задачи исследования.

Вторая глава посвящена характеристике морфологии и спектральных свойств образцов, исходно представляющих собой водно-диспергируемые нанокристаллы разного размера, покрытые двумя типами лигандов. Описание установок, применяемых методик проведения измерений и обработки полученных результатов приведено исчерпывающе подробно и предметно. Характеризация образцов произведена современными взаимодополняющими методами фотонно-корреляционной, оптической спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии и применены адекватные модели для извлечения необходимой информации о физико-химических свойствах объектов исследования.

Третья глава посвящена анализу закономерностей, наблюдаемых в спектрах поглощения нанокристаллов в диапазоне от 6.5 К до комнатных температур. Смещение и уширение полос оптических переходов обсуждено в рамках механизмов экситон-фононного взаимодействия, показано, что влияние размерного эффекта проявляется не только в абсолютном значении энергии переходов, но также и в их температурном поведении. Предложена модель для описания экспериментальных данных, связанная главным образом с распределением нанокристаллов по размерам.

Четвертая глава посвящена изучению температурной зависимости спектров фотолюминесценции и стоксова сдвига нанокристаллов InP/ZnS. Проанализированы природа центров свечения, влияние разброса параметров нанокристаллов в ансамбле и механизмы температурного тушения наблюдаемых излучательных процессов.

В пятой главе представлены результаты, посвященные успешному синтезу люминофоров на основе нанокристаллов InP/ZnS и нанопористого и губчатого оксида алюминия. Наличие у иммобилизирующей подложки собственной синей люминесценции позволило расширить цветовые возможности композитного материала с зелено-красного до белого. Проанализированы спектры люминесценции линейки полученных материалов и рассчитаны их цветовые характеристики. Показано, что качеством нанокристаллов и условиями их осаждения на подложку можно настраивать цветовые оттенки белого люминофора.

В заключении приведены основные результаты работы и обозначены перспективы дальнейшей разработки темы.

4. Основные замечания и вопросы по работе

1. Размер ядра нанокристаллов был оценен на уровне 2.1-2.6 нм, данные ПЭМ показали размер до 3.7 нм с учетом оболочки. В тоже время гидродинамический диаметр нанокристаллов составил величину на порядок большую, что является ожидаемым с учетом формируемого вблизи органического лиганда двойного электрического слоя. С чем может быть связана более чем двухкратная разница гидродинамического диаметра КТ-1 (20.7 нм) и КТ-2, (44.7 нм) для которых использовался один и тоже лиганд? Необходим комментарий.

2. Исследованные нанокристаллы имеют один и тоже химический состав (InP/ZnS), но разные размеры (2.1-2.6 нм для ядра). Предельные температурные коэффициенты (β_{∞}) находятся в диапазоне $(3.45 \div 6.01) \cdot 10^{-4}$ эВ/К и не коррелируют с размерами КТ (рис.2.9). От каких дополнительных (кроме размерных) свойств материала может зависеть этот параметр (количество слоев широкозонной оболочки, тип органического лиганда, способ формирования пленки и др.)? Необходим комментарий.

3. При изучении температурных эффектов в фотолюминесценции нанокристаллов InP/ZnS анализировались механизмы экситонной и дефект-связанной фотолюминесценции. При этом в работе активно обсуждается разброс параметров в ансамбле КТ, в том числе по их размерам. Делались ли оценки эффективности ферстеровского переноса энергии для образцов с широким распределением по размерам (напр. КТ-2) и влияние этого механизма на форму контура фотолюминесценции? Необходим комментарий.

4. Имеются минимальные замечания к оформлению работы и использованию терминов. Вместо сочетания «энергия ширины запрещенной зоны», стр 63, следовало бы применять термин «ширина запрещенной зоны» или «энергия запрещенной зоны». Термин «водный раствор», применяемый к нанокристаллам в 1 и 2 Главах, следовало бы заменить на «водную дисперсию». Список сокращений на стр. 145 далеко не исчерпывающий: ряд многократно употребляемых терминов (PTVP, LO, TO, LA, DB, LUMO, НОМО, ИК и др.) туда не вошел, хотя и имеется их расшифровка в тексте самой диссертации.

Заключение

Перечисленные замечания относятся скорее к форме представления результатов, а не к их содержанию и не снижают общего положительного впечатления от работы. Диссертация обладает внутренним единством, свидетельствует о личном вкладе автора диссертации в науку. Основные результаты диссертации полностью отражены в

автореферате и девяти научных статьях в изданиях, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus.

Диссертационная работа Савченко С. С. «Спектрально-температурные закономерности оптического поглощения и люминесценции квантовых точек InP/ZnS» соответствует паспорту научной специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния по физико-математической отрасли наук и требованиям п. 9 Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Представляемая работа является завершенным квалификационным научным исследованием, выполненным на актуальную тему, обладает научной новизной и практической значимостью, а ее автор Савченко Сергей Станиславович заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

Даю согласие на обработку моих персональных данных.

Профессор базовой кафедры фотоники и лазерных технологий
Федерального государственного автономного
образовательного учреждения высшего образования
«Сибирский федеральный университет»,
доктор физико-математических наук (01.04.05. Оптика),
доцент

Слусарева Евгения Алексеевна

13.03.2023 г.

Почтовый адрес: 660041, г. Красноярск, пр. Свободный, 79,
Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования «Сибирский федеральный
университет»

Тел.: (391)206-21-07,

эл. почта: ESlyusareva@sfu-kras.ru

Подпись Слусаревой Е.А. заверяю:

Ученый секретарь Ученого совета ФГАОУ ВО СФУ



Макарчук И.Ю.