

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

доктора физико-математических наук  
Пустоварова Владимира Алексеевича  
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

Низкоразмерные структуры представляют собой одну из актуальных областей исследований современной физики. Квантовые точки (КТ) представляют собой нульмерные объекты и обладают уникальными свойствами, которые не присущи родственным объемным материалам. Их энергетическая структура зависит от размера, что обусловлено проявлением эффекта квантового ограничения – т.н. confinement effect. Узкие перестраиваемые полосы фотолюминесценции (ФЛ), её относительно высокий квантовый выход и стабильность характеристик КТ делают их перспективными для использования в различных приложениях.

В настоящее время интенсивно изучаются возможности применения КТ в светоизлучающих диодах, лазерах, фотоэлементах, люминофорах и биосенсорах. Синтез КТ из элементов III-V группы таблицы Менделеева представляет особый интерес, поскольку является альтернативой нанокристаллам полупроводников на основе Cd, благодаря относительно низкой токсичности и более высокой фотостабильности. КТ из InP, покрытые оболочкой из ZnS, рассматриваются как наиболее перспективные, поскольку они обладают перестраиваемым спектром эмиссии, высоким квантовым выходом люминесценции, что с практической точки зрения важно для осветительных приборов и дисплеев, а также для биомедицинской инженерии с возможным применением в качестве меток и визуализирующих агентов.

Анализ литературных данных показывает, что оптические и эмиссионные свойства InP/ZnS исследовались лишь в некоторых немногочисленных работах. Исследование параметров электрон-фононного взаимодействия на основе анализа температурных зависимостей спектров оптического поглощения, роль и влияние оболочки в литературе не представлено. В то же время важно исследование влияния различного рода дефектных состояний на оптические свойства нанокристаллов на основе InP. Одним из направлений исследований, позволяющим обнаружить дефектные состояния, определить параметры центров захвата носителей заряда, является термоактивационная спектроскопия

– метод термостимулированной люминесценции. При этом данные об исследованиях в этом направлении для обсуждаемых КТ отсутствуют. Таким образом, природа, механизмы и закономерности процессов поглощения и излучения энергии электро-магнитного излучения в нанокристаллах InP/ZnS остаются дискуссионными и являются актуальной областью исследований.

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

Научная новизна полученных результатов состоит в проведенном с помощью методов спектрофотометрии анализе экситонного поглощения нанокристаллов ядро/оболочка InP/ZnS в широком диапазоне температур 6.5–296 К, определении температурного коэффициента энергии межзонных переходов, оценке параметров экситон-фононного взаимодействия. Для интерпретации экспериментальных данных выполнено моделирование, позволяющее количественно описать изменение первой экситонной полосы поглощения ансамблей квантовых точек InP/ZnS. Проведен анализ процессов неоднородного уширения полос для моделируемых ансамблей с различным распределением КТ по размерам. На основе анализа температурных зависимостей поглощения и выхода люминесценции в квантовых точках InP/ZnS впервые обнаружена зависимость стока сдвига от температуры. Для нанокристаллов InP/ZnS впервые проанализированы закономерности температурного тушения фотолюминесценции в диапазоне от 6.5 до 296 К с участием экситонных и дефектных состояний и с учетом распределения по энергии соответствующих активационных барьеров. Предложены зонные модели для описания возможных механизмов безызлучательных процессов в исследуемых КТ. В диапазоне 7–340 К исследована спектрально-разрешенная термостимулированная люминесценция InP/ZnS, анализ которой указывает на присутствие собственных точечных дефектов, выполняющих роль центров рекомбинации, а также ловушек – центров захвата носителей заряда. Практический аспект новизны работы заключается в потенциальной возможности создания композиционных люминофоров нанопористого оксида алюминия с квантовыми точками InP/ZnS@AAO. Показано, что цветовые характеристики таких структур определяются условиями синтеза и отжига оксидной матрицы, типом и концентрацией осаждаемых коллоидных квантовых точек.

Теоретическая и практическая значимость заключаются в следующем:

- полученные в работе результаты имеют фундаментальное значение с точки зрения установления закономерностей экситон-фононного взаимодействия в нанокристаллах

ядро/оболочка InP/ZnS, а также прояснения их энергетической структуры путем анализа температурного поведения спектров оптического поглощения и ФЛ;

- принципы выполненного моделирования по влиянию размерного распределения нанокристаллов в ансамбле на температурное поведение первой экситонной полосы поглощения InP/ZnS можно использовать и для анализа других систем со структурно-чувствительными оптическими свойствами;
- проведенный анализ температурных закономерностей ФЛ InP/ZnS расширяет представления о механизмах тушения экситонного и дефект-связанного свечения в полупроводниковых нанокристаллах ядро/оболочка I-типа на основе InP; результаты могут быть использованы при оптимизации методик их направленного синтеза с целью повышения эффективности излучательных процессов, а также при разработке наномасштабных температурных сенсоров;
- синтезированы нанолюминофоры InP/ZnS@AAO, которые характеризуются настраиваемой в широком диапазоне цветностью и являются перспективной основой для функциональных конвертирующих оптических сред для использования в системах освещения, оптоэлектронике, сенсорных устройствах и биомедицинской визуализации.

Практическую значимость работы подтверждают два Свидетельства о государственной регистрации программы для ЭВМ. Полученные в соавторстве по теме работы.

### **3. Общая характеристика работы**

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка сокращений, списка печатных работ по теме диссертации и списка литературы. Общий объем диссертации составляет 173 страницы, включая 84 рисунка и 18 таблиц. Список литературы содержит 256 наименований.

Во введении обоснована актуальность и проанализирована степень разработанности темы диссертационного исследования, сформулированы цель и задачи работы, показаны научная новизна полученных результатов, их теоретическая и практическая значимость. Сформулированы положения, выносимые на защиту, приведены сведения об апробации результатов работы, личном вкладе автора, публикациях, структуре и объеме диссертации.

В первой главе рассмотрены особенности различных систем ядро/оболочка, представлен обзор актуального состояния исследований оптических свойств нанокристаллов на основе фосфида индия. Приведены характеристики получаемых различными методами образцов и способы повышения эффективности их ФЛ.

Обсуждаются результаты изучения ФЛ свойств InP/ZnS, их температурных, спектральных и кинетических закономерностей. Исходя из литературного обзора определены цель и четко сформулированы задачи исследования.

Во второй главе приведены характеристики нанокристаллов InP/ZnS, результаты их аттестации от производителя и дополнительно полученные автором. Приводится описание техники и методики эксперимента. Представлены данные характеризации образцов КТ с помощью динамического рассеяния света и просвечивающей электронной микроскопии. Подробно обсуждаются результаты абсорбционной спектроскопии, полученные для ряда растворов различных концентраций и пленок InP/ZnS.

Третья глава посвящена анализу температурных зависимостей спектров оптического поглощения исследуемых нанокристаллов в диапазоне температур 6.5–296 К. Установлено, что температурное смещение положения первой экситонной полосы поглощения обусловлено взаимодействием с эффективными модами продольных акустических колебаний, а также определены температурный коэффициент энергии междузонных переходов. Выполнено моделирование, результаты которого описывают температурное поведение экситонной полосы InP/ZnS. Показано, что наблюдаемое в эксперименте постоянство ее полуширины обусловлено распределением нанокристаллов в ансамбле по размерам.

В четвертой главе изучено влияние температуры на ФЛ свойства нанокристаллов InP/ZnS. Установлено, что низкоэнергетическая часть спектра ФЛ обусловлена оптически активными центрами на основе оборванных связей индия и фосфора, а высокоэнергетическая – процессами с участием экситонных состояний. Определены параметры температурного смещения экситонной полосы и показано уменьшение величины стоксова сдвига с ростом температуры. Показано, что вид температурной зависимости выхода ФЛ определяется распределением энергии активационного барьера. Предполагается, что механизм тушения экситонной ФЛ InP/ZnS реализуется путем термоактивационного выхода электронов из ядра в оболочку, а для ФЛ, связанной на дефекте, тушение формируется переходом носителей заряда с дефектных акцепторных уровней в основное состояние. Представлены результаты измерений спектрально-разрешенной термостимулированной люминесценции InP/ZnS в диапазоне 7–340 К и результаты исследования послесвечения при низкой температуре, которые указывают на общую природу ловушек и дефект-связанного свечения в нанокристаллах различного размера.

Пятая глава посвящена синтезу и исследованию люминесцентных свойств и цветовых характеристик нанолуминофоров на основе квантовых точек InP/ZnS и наноструктурированного оксида алюминия с различной морфологией. Формирование композиционных структур осуществлялось осаждением квантовых точек InP/ZnS на подложки из оксида алюминия, полученные методом анодирования. Цветовые характеристики ФЛ КТ, оксидных матриц и наноструктур InP/ZnS@AAO определялись расчетом координат цветности (на основе CIE 1931). Показано, что на базе люминофоров InP/ZnS@AAO могут быть созданы перспективные источники белого излучения с коррелированной цветовой температурой от 2850 до 9120 К.

#### 4. Основные замечания и вопросы по работе

Работа интересная, объекты исследования нетипичны, ФЛ-спектроскопия интерфейсных процессов нова для Уральской школы люминесценции, диссертант использует различные взаимодополняющие экспериментальные методики и подробный анализ полученных данных. Поэтому, естественно, возникает ряд вопросов и замечаний, ограничимся лишь некоторыми.

1. При исследовании фотолюминесценции (ФЛ) диэлектриков и полупроводников особо информативными являются спектры возбуждения ФЛ. На их основе производится выбор длины волны возбуждающих фотонов, которая определяет наблюдаемые электронные переходы, связанные в контексте работы или с экситонной, или дефект-связанной люминесценцией. Автор использует разные источники света (Xe-газоразрядную лампу, светодиоды, лазеры), однако, не ясно, если отсутствуют спектры возбуждения ФЛ, на основе чего выбиралась длина волны возбуждения, тип светодиода или лазера. Являлась ли она оптимальной для возбуждения экситонной или связанной на дефекте люминесценции?

2. Из описания методики ФЛ-экспериментов не ясно, корректировались ли спектры ФЛ на спектральную чувствительность системы регистрации, т.е. возможно ли воспроизвести наблюдаемые спектры на другой экспериментальной установке? При перестройке спектров  $I = f(\lambda)$  [нм]  $\rightarrow I = f(E)$  [эВ] учитывалась ли разница в дисперсии монохроматора по длине волны и энергии? Это может исказить наблюдаемые широкие полосы ФЛ.

3. В главе 4 используется метод термостимулированной люминесценции со спектральным разрешением, что позволяет автору идентифицировать центры рекомбинации носителей заряда. Затем на основе этого рассчитываются параметры центров

захвата носителей заряда. Но не понятно, какая полезная (в контексте исследования) информация извлекается из этого, в частности, что означает такое аномальное значение частотного фактора? Далее, при  $T=7$  К отмечается высокий уровень длительного послесвечения и используется выражение (4.3) для аналитического описания кинетики послесвечения. Применимо ли оно в данном контексте и не понятно, какие физические процессы характеризуют параметры  $\tau_1$  и  $\tau_2$  в выражении (4.3)?

#### 4. Ряд мелких замечаний по тексту диссертации:

- подрисовочные подписи на некоторых рисунках не содержат необходимую информацию для правильного понимания представленной информации, например, рис. 4.5 – 4.7, 4.9, 4.12 или содержат непринятые термины – рис. 4.3, 4.4:

- в некоторых интересующих оппонента ссылках на литературу не указан год публикации [219, 234, 236, 237, 238, 246];

- используется непринятый в ФЛ-спектроскопии термин «энергоспектры» или жаргонное понятие «светлые или темные экситонные состояния».

#### **Заключение**

Высказанные замечания не влияют на общую положительную оценку работы, представленной диссертантом. Диссертация Савченко С.С. «Спектрально-температурные закономерности оптического поглощения и люминесценции квантовых точек InP/ZnS» представляет собой завершенное в рамках поставленных задач научное исследование. Тема диссертационной работы актуальна. Результаты работы опубликованы в 9 статьях в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ и индексируемых Web of Science и Scopus, двух свидетельствах о государственной регистрации программы для ЭВМ, главе в монографии, а также 22 публикациях в сборниках трудов и тезисов докладов международных и всероссийских научных конференций. Текст диссертации не содержит выявленных орфографических или стилистических ошибок, рисунки выполнены качественно и представленные результаты обоснованы и понятны. Автореферат соответствует содержанию диссертации.

Диссертационная работа Савченко Сергея Станиславовича «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 диссертационная работа является завершенным

квалификационным научным исследованием, актуальна, 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.

Доктор физико-математических наук,  
профессор, профессор кафедры  
экспериментальной физики Физико-  
технологического института ФГАОУ ВО  
«Уральский федеральный университет  
имени первого Президента России Б.Н.  
Ельцина»

Пустоваров Владимир Алексеевич

« 16 » марта 2023 г.

Почтовый адрес: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования «Уральский федеральный университет имени  
первого Президента России Б.Н. Ельцина»

E-mail: [v.a.pustovarov@urfu.ru](mailto:v.a.pustovarov@urfu.ru)

Тел.: +7 (343) 3754711

ПОДПИСЬ  
ЗАВЕРЯЮ.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ УРФУ  
МОРОЗОВА В.А.

