

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

кандидата физико-математических наук

Амброзевича Сергея Александровича

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

Полупроводниковые нанокристаллы, называемые в литературе также квантовыми точками, являются уникальными объектами; это в течение уже порядка трех десятков лет обуславливает повышенный интерес исследователей, занимающихся их изучением. Привлекательность таких объектов определяется наличием зависимости ширины запрещенной зоны наночастиц от их размера, что позволяет в рамках фиксированного химического состава варьировать спектральное положение полос оптического поглощения и люминесценции в широком спектральном диапазоне, а также относительной простотой и дешевизной синтеза.

На сегодняшний день наиболее изученными системами являются нанокристаллы на основе тяжелых металлов (CdSe, CdS, CdTe и др.). Несмотря на высокие показатели эффективности их люминесценции практическое применение таких объектов ограничено в силу их токсичности. Поэтому в настоящее время ведутся активные поиски материалов для синтеза наночастиц, которые обладали бы не менее эффективной люминесценцией, и в то же время были бы совместимы с медицинскими и биологическими приложениями. Одним из таких перспективных материалов, позволяющих преодолеть указанные выше ограничения, является фосфид индия. Нанесение на поверхность таких нанокристаллов широкозонной полупроводниковой оболочкой сульфида цинка может существенным образом повысить эффективность их люминесценции и устойчивость к внешним воздействиям.

Тем не менее, несмотря на достаточно большое количество публикаций, посвященных синтезу и исследованию оптических свойств наночастиц InP и InP/ZnS, до сих пор нет систематических и обстоятельных ответов на вопросы, каким образом изменение температуры наночастиц влияет на ширину спектра люминесценции ансамблей таких объектов; какова структура дефектных уровней, какими характеристиками они обладают (в частности, энергиями активации процессов эмиссии и захвата и т. д.) и как это отражается на люминесценции наночастиц. Ответам на эти вопросы и была посвящена представленная диссертационная работа. Наличие новой информации о физических

процессах, происходящих в наночастицах фосфида индия, дает основание для разработки новых электронных и оптоэлектронных устройств на основе таких наночастиц, а также сенсоров и систем терапии и диагностики, где нетоксичность и эффективная люминесценция являются ключевыми характеристиками. Это обуславливает актуальность диссертации и исследований наночастиц на основе InP.

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

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Впервые в нанокристаллах InP/ZnS проанализированы процессы оптического поглощения в экситонных спектральных полосах в диапазоне температур 6.5–296 К. Предложен подход, позволяющий анализировать процессы температурного уширения полос ансамблей нанокристаллов с учетом их распределения по размерам.

2. Впервые проанализированы закономерности температурного тушения полос фотолюминесценции, обусловленных экситонным переходом, а также ассоциированных с дефектными состояниями, с учетом распределения энергий активаций барьеров, связанных с ловушками носителей заряда, при температурах от 6.5 до 296 К.

3. Впервые с помощью метода спектрально-разрешенной термостимулированной люминесценции при температурах 7–340 К для квантовых точек InP/ZnS различных размеров экспериментально подтверждено наличие рекомбинационных центров свечения, преимущественно связанных с собственными точечными дефектами.

4. Впервые синтезированы композиционные наноломинофоры на основе квантовых точек InP/ZnS и нанопористого оксида алюминия. Экспериментально продемонстрирован способ настройки цветности и коррелированной цветовой температуры за счет варьирования концентрации и размера осаждаемых коллоидных КТ, а также условий синтеза и обработки оксидной матрицы.

Теоретическая значимость результатов работы состоит в том, что на основе анализа температурного поведения спектров оптического поглощения и фотолюминесценции получены новые данные об энергетической структуре наноразмерных гетероструктур ядро/оболочка InP/ZnS и установлены параметры экситон-фононного взаимодействия. Предложенный в работе подход к моделированию экситонного поглощения ансамблей нанокристаллов может быть применен для анализа зависящих от распределения структурных параметров оптических характеристик не только в наночастицах InP/ZnS, но и в других низкоразмерных системах. Кроме того, результаты работы расширяют представления о механизмах температурного тушения

фотолюминесценции в полупроводниковых нанокристаллах ядро/оболочка на основе InP с гетероструктурой I типа. С практической точки зрения полученные результаты могут быть применены для оптимизации методик направленного синтеза с целью повышения эффективности свечения InP/ZnS, а также при разработке наноразмерных температурных сенсоров с высоким пространственным разрешением для локального контроля и картирования распределения температур в задачах микро- и нанoeлектроники, фотоники, а также в биомедицинских приложениях. В работе предложен оригинальный способ создания функциональных конвертирующих оптических сред, который заключается во внедрении нанокристаллов InP/ZnS в матрицы нанопористого оксида алюминия. Полученные структуры InP/ZnS@AAO позволяют преодолеть ограничения, связанные с отсутствием надежных методов синтеза биосовместимых нанокристаллов на основе InP с высоким квантовым выходом люминесценции в синей области спектра. Они характеризуются настраиваемой в широком диапазоне цветностью и являются перспективной основой для создания источников белого света с различной коррелированной цветовой температурой. Практическую значимость работы подтверждают также 2 полученных Свидетельства о государственной регистрации программы для ЭВМ.

3. Общая характеристика работы

По своей структуре диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка сокращений и списка литературы. Общий объем диссертации составляет 173 страницы, включая 84 рисунка и 18 таблиц. Список литературы содержит 256 наименований на 23 страницах.

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.

Первая глава содержит обзор результатов исследования оптических свойств нанокристаллов на основе фосфида индия, представленных в литературе. Рассмотрено влияние техники синтеза на люминесцентные свойства наночастиц; а также способы увеличения эффективности их люминесценции, в частности, при создании систем ядро/оболочка. Приведены литературные данные о температурных закономерностях, спектральных и кинетических характеристиках излучательных процессов в

наногетероструктурах InP/ZnS. На основе проведенного обзора сформулированы задачи исследования, решение которых было необходимо для достижения поставленной в работе цели.

Вторая глава посвящена описанию использованных в работе исследуемых образцов, экспериментальных установок, методик проведения эксперимента и обработки результатов измерений. В качестве объектов исследования были использованы водорастворимые коллоидные нанокристаллы ядро/оболочка InP/ZnS размерами 2.0–2.6 нм, покрытые стабилизирующими агентами на основе полиакриловой кислоты либо поливинилпирролидона. Описаны методики измерения спектров оптического поглощения и фотолюминесценции при температурах в диапазоне 6.5–296 К, а также термостимулированной люминесценции при линейном нагреве после оптического возбуждения. Представлены результаты характеристики образцов ансамблей с помощью динамического рассеяния света, просвечивающей электронной микроскопии и спектроскопии оптического поглощения при комнатной температуре.

В третьей главе представлен анализ закономерностей, наблюдаемых в спектрах поглощения нанокристаллов при изменении температуры. Проанализировано смещение полос оптических переходов и определены соответствующие параметры экситон-фононного взаимодействия. Обнаружено, что полуширина первой экситонной полосы образцов не меняется с температурой. На основе моделирования проанализировано влияние статического структурного беспорядка, связанного с распределением нанокристаллов по размерам, на процессы уширения полос поглощения. Результаты хорошо описывают экспериментальные данные, а предложенный подход позволяет количественно оценить влияние неоднородностей в ансамбле квантовых точек на величину уширения экситонных полос с температурой.

Четвертая глава посвящена изучению температурных эффектов в процессах фотолюминесценции нанокристаллов InP/ZnS. Установлено, что свечение формируется переходами с участием экситонных и дефектных состояний. Проанализировано температурное смещение экситонной полосы и обнаружена температурная зависимость стокового сдвига. С учетом разброса энергии активационных барьеров предложены зонные схемы и механизмы тушения фотолюминесценции, в соответствии с которыми экситонные возбуждения безызлучательно релаксируют в результате термоактивационного выхода электронов из ядра InP в оболочку ZnS, а дефект-связанные – за счет переходов дырок с уровней оборванных связей атомов фосфора на интерфейсе ядро/оболочка. Наличие рекомбинационных центров на основе указанных дефектов подтверждается результатами исследований послесвечения при низкой температуре и

термостимулированной люминесценции InP/ZnS со спектральным разрешением в диапазоне 7–340 К.

В пятой главе представлены результаты синтеза нанолуминофоров на основе квантовых точек ядро/оболочка и наноструктурированного оксида алюминия. Оксидные подложки с нанопористой и губчатой морфологией были выращены методом анодирования алюминия, затем на их поверхность осуществлялось осаждение квантовых точек из растворов с различной концентрацией. Показано, что полученные структуры InP/ZnS@AAO позволяют настраивать цветность излучения за счет варьирования размера и концентрации осаждаемых нанокристаллов, а также условий синтеза оксидных матриц, создавая таким образом твердотельные эмиттеры для широкого диапазона длин волн от 320 до 830 нм.

4. Основные замечания и вопросы по работе

1. Известно, что у материала CdSe переход от макроскопических кристаллов к наноразмерным сопровождается изменением структуры решетки. Если для макроскопических кристаллов характерна и является устойчивой гексагональная структура, то для наноразмерных — кубическая. В связи с этим сравнение характеристик макро- и нанокристаллов из CdSe становится некорректным. Нет ли таких противоречий для макроскопических и наноразмерных кристаллов фосфида индия и возможно ли сравнивать их свойства?

2. Для определения максимумов скрытых полос в спектрах оптического поглощения в работе применена методика, основанная на расчете второй производной зависимости, полученной экспериментальным образом. Однако известно, что вычисление производной по экспериментальным данным приводит к существенному зашумлению результатов. С какой погрешностью производится определение характеристик полос указанным способом?

3. В работе не обсуждается, с чем связана большая ширина полосы низкоэнергетической люминесценции InP/ZnS, наблюдающейся при низких температурах.

4. В работе не указано, исследовалось ли влияние температуры на кинетику затухания экситонной полосы люминесценции, а также полосы, обусловленной дефектами. Эта информация существенным образом обогатила бы содержание работы.

Заключение

Высказанные замечания не влияют на общую положительную оценку представленной диссертантом работы. Диссертация Савченко Сергея Станиславовича

«Спектрально-температурные закономерности оптического поглощения и люминесценции квантовых точек InP/ZnS» представляет собой завершенное научное исследование по теме, актуальность которой не вызывает сомнений. Сделанные в работе выводы и сформулированные защищаемые положения адекватны полученным результатам. Результаты исследования изложены 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.

Достоверность научных положений и выводов основана на систематических исследованиях с использованием взаимодополняющих экспериментальных методик, обобщениях полученных результатов и их сопоставления с независимыми данными, имеющимися в литературе.

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-математическим наукам и требованиям п. 9 Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ, предъявляемым к кандидатским диссертациям, является завершенным научно-квалификационным 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.

Кандидат физико-математических наук,
высококвалифицированный старший
научный сотрудник отдела люминесценции
им. С.И. Вавилова ФГБУН Физический
институт им. П.Н. Лебедева РАН
Амброзевич Сергей Александрович

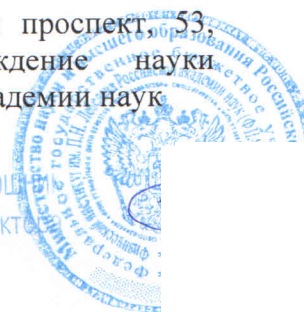
А.А.

«07» марта 2023 г.

Почтовый адрес: 119991 ГСП-1 Москва, Ленинский проспект, 53
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук
E-mail: ambrozevichsa@lebedev.ru
Тел.: +7(499) 132-68-88

ПОДПИСЬ ЗАВЕРЯЮ

Помощь
директора



В.С.Ю.
В.С.Ю.