

## **ОТЗЫВ**

**официального оппонента**

**на диссертацию**

**Магаряна Константина Арутюновича**

**«СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ С  
КВАНТОВЫМИ ТОЧКАМИ CdSe, ВЫРАЩЕННЫХ В**

**ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЕ АЛКАНОАТА КАДМИЯ»,**

**представленную на соискание ученой степени**

**кандидата физико-математических наук**

**по специальности 01.04.05 — «Оптика»**

Исследование физических свойств квантовых точек в различных композитах представляет одно из самостоятельных и перспективных направлений современной нанофотоники. При этом спектрально-люминесцентные свойства подобных структур в условиях размерного квантования в различных модификациях – ориентированных и случайно-распределенных – мало изучены, но являются основой для прикладных задач с использованием управляемых оптических элементов с заданной топологией.

Данная проблема рассматривается в диссертации как в эксперименте, так и с привлечением соответствующих теоретических моделей для полидисперсных композитов, учитывающих электрон-фононное взаимодействие. Используемые методы пространственно-разрешенной люминесцентной микроскопии для ансамбля квантовых точек при разных температурах и в соответствующих временных масштабах позволили зарегистрировать и обосновать модифицированные спектрально-люминесцентные свойства тонкопленочных систем с локализованными включениями разного состава. Поэтому актуальность рецензируемой работы не вызывает сомнений.

Основные полученные в диссертации результаты можно суммировать следующим образом.

Первое, синтез квантовых точек такого принципиального объекта, каким является полупроводник CdSe, в жидкокристаллической матрице представляет интерес как в аспекте формирования самих квантовых точек, так и в аспекте их определенной ориентации в различных жидкокристаллических фазах. Подобные – в итоге стекловидные – наноконпозиты с квантовыми точками определенных размеров демонстрируют модифицируемые спектры поглощения и люминесценции при разных температурах и в зависимости от структурных микроскопических особенностей.

Это дает возможность управления в определенных пределах оптическими характеристиками данных структур. Для их регистрации использовались современные методы диагностики (двулучевой спектрометр с автоматизированной обработкой данных, варьированные конфокальные схемы регистрации люминесценции, высокоскоростные и светочувствительные камеры), позволяющие измерять временную динамику исследуемых процессов и проводить синхронное томографическое диагностирование тонкопленочной системы. Сильной стороной экспериментальной части работы является возможность измерений при разных температурах (от комнатных до криогенных) и в разных фазовых состояниях рассматриваемых структур (микрорекристаллиты, коллоидные системы, осажденные тонкопленочные системы, полидисперсные порошки).

Подробное описание состояния дел в этой области и используемой аппаратуры говорит о хорошей экспериментальной квалификации диссертанта, работающего с применением современной техники регистрации топологических и оптических характеристик рассматриваемых объектов.

Второе, проведенные оптико-спектральные исследования стекловидных нанокмозитов с квантовыми точками CdSe, синтезированными в жидкокристаллической фазе в матрицах Cd-алканата, позволили впервые получить данные при криогенных температурах 77K и 4.2K с учетом влияния поверхностных дефектов.

Эти температурные зависимости демонстрируют размерные квантовые эффекты для экситонных состояний исследуемых объектов с соответствующим экситонными пиками. Обнаружены в кривых поглощения наряду с узкими максимумами (зависящими от температуры) также и широкие длинноволновые полосы. Последние бесструктурные особенности, практически независимые от температуры, автор связывает с рекомбинацией слабосвязанных электрон-дырочных пар. Утверждается, что данные спектры универсальны для разных длин волн возбуждающего света в проведенных им экспериментах.

Смещение в коротковолновую область экситонных пиков в спектре люминесценции при понижении температуры (от комнатной до 4.2K) наблюдалось для всех нанокмозитов. Оно зависело от продекларированных диссертантом размеров квантовых точек в 1 нм, 1.8 нм и 2.3 нм. Для размера в 1 нм люминесцентный экситонный пик регистрировался в ультрафиолете на длине волны 388.5 нм. Однако, при уменьшении температуры от 77K до 4.2K его смещение было незначительным. Для размера 2.3 нм зарегистрировано 2 пика; при этом коротковолновый максимум (около 510 нм при комнатной температуре)

определяется автором как энергия первого экситонного перехода для квантовой точки CdSe.

Для объяснения полученных данных диссертант привлекает кинетическую модель с эффективной трехуровневой энергетической системой с учетом безызлучательных процессов захвата неравновесных носителей заряда с уровней размерного квантования на дефектные уровни и дальнейшего рекомбинационного излучения с дефектного уровня. Утверждается о хорошем соответствии теории и эксперимента.

Что касается температурных особенностей в сдвиге экситонного максимума в спектре люминесценции квантовых точек, они рассмотрены в рамках соответствующих эмпирических соотношений для электрон-фононного взаимодействия. Это позволило оценить из экспериментов автора важные энергетические параметры в таких наноструктурах (величину запрещенной зоны, силу электрон-фононного взаимодействия и среднюю энергию локализованных фононов).

Третье, выявлена роль различных трещин и дефектов в стекловидных нанокompозитах с помощью спектрально-селективных методов с высоким пространственным разрешением, основанной на сканирующей конфокальной люминесцентной микроскопии, при разных температурах. Это позволило определять степень упорядочения квантовых точек в жидкокристаллической матрице, влияющей на их пространственное распределение и свойства. При этом подтверждено уменьшение интенсивности флуоресценции и сдвиг экситонных линий в длинноволновую область с ростом температуры для всех исследуемых образцов. Выявлен ряд принципиальных особенностей, в частности, качества кристаллизации/стеклования нанокompозита из ЖК-мезофазы, позволяющих обосновать процедуры для возможного синтеза материалов с заданными характеристиками. В диссертации утверждается, что получена сильная зависимость люминесцентных параметров нанокompозитов от размеров квантовых точек для их значений 1.8 нм и 2.3 нм. Более того, в квантовых точках размером 1 нм экситонный пик становится неразличимым на фоне широкополосной люминесценции. Введенный автором параметр отношения интенсивностей экситонного пика и пика рекомбинационной люминесценции позволяет строить соответствующую топографическую карту с оценкой корреляции между формой спектра люминесценции и наличием дефектов.

Четвертое, сильной стороной работы является разработка технологий детектирования спектров люминесценции одиночных квантовых точек в синтезированных структурах в сравнении с данными, полученными при помощи просвечивающего электронного микроскопа. Соответствующая

расчетная процедура позволяет определять по положению линий экситонной люминесценции различные структуры образца, в частности, обнаружить явную дисперсию размеров квантовых точек. Это приводит к неоднородному уширению спектров люминесценции.

Обнаружен эффект мерцания в люминесценции малых агломератов квантовых точек при их накачке непрерывным лазерным излучением, который проанализирован в рамках известных моделей зарядовых квантовых излучателей с процессами рекомбинации. В этих многократных экспериментах регистрировались несколько тысяч спектров люминесценции в условиях временной динамики с неоднородным характером уширения и стохастическим изменением положения экситонных пиков для полидисперсных наноконпозитов.

К работе имеется ряд замечаний.

1. Не очень понятно как автор в таких сложных неоднородных структурах с дефектами, трещинами, дислокациями и т.д. различает характеристики одиночных квантовых точек CdSe/Cd-алканонат, определяемых с точностью до долей нм (1нм, 1.8нм и 2.3нм). Например, на приведенных гистограммах их распределения по размерам для квантовой точки с заявленным размером 2.3нм разброс значений очень большой, и явного максимума на 2.3нм не наблюдается (например на рис.5.3, с. 96). Вызывает вопросы и сама методика измерения с использованием просвечивающего электронного микроскопа. Обычно, подобные гистограммы получают по динамическому рассеянию света в атомно-силовом микроскопе (например, с помощью зондовой нанолaborатории Integra-Aura отечественной компании NT-MDT). Кроме того, когда речь идет о спектрально-селективных методах (глава 4) совсем не комментируются наиболее адекватные для этих исследований методы спектроскопии комбинационного рассеяния. Далее, странное впечатление оставляет акцентированное утверждение о большом влиянии на рекомбинационные полосы отношений площадей поверхности к объему образца для квантовых точек размером 1.8 нм и 2.3нм (с. 81, а также с. 65). Слабая зависимость смещения экситонного пика при таком большом температурном изменении от 77К до 4К говорит, скорее, о несовершенстве используемых образцов и их неоднородностях, а не о внутренних особенностях экситонных переходов изолированных объектов. Из рис. 3.3 (с. 66) совсем не очевидно, что изменение частоты возбуждающего света не сказывается на положении экситонных пиков. Это требует более детальных пояснений, чем одно предложение на переходе между с. 66 и с. 67.

2. Если говорить о важности проведенных диссертантом исследований в прикладном аспекте, то речь должна идти о разработке новых физических принципов с управляемыми процедурами для создания элементов фотоники. Они, однако, не достаточно обсуждаются в работе, кроме абстрактных суждений о большом интересе подобных исследований. Например, при измерении спектров нет конкретной привязки к соответствующим гистограммам по размерам квантовых точек. Как здесь можно говорить об использовании данной методики как детектора квантовых точек, тем более, для макроскопических несовершенных образцов, да и еще, как продекларировано, – в качестве рабочей среды твердотельных лазеров нового поколения. Если и обсуждать стохастические процессы, то надо было как-то их связывать с основными статистическими теоремами (хотя бы общеизвестными – Винера-Хинчина, Центральной предельной теоремой, распределением Пуассона и др.). По двум исследуемым образцам нанокompозитов сложно принять утверждение (цитата – вывод 3 на с. 109) «о связи размеров квантовых точек и гомогенности образца в целом с температурой темплатного синтеза нанокompозита». Это о чем?

3. Очень неравномерно распределён объем материала в структуре диссертации. Так, обзор литературы (Глава I) с рядом тривиальной информации занимает более 30с., а оригинальные главы II (по методике) и III (включает 3 раздела) – всего 13с. и 14с., соответственно. Принципиальные главы IV (включает 3 раздела) и V (включает 4 раздела) – 16с. и 15с., соответственно, страдают подходом – «что вижу, то и описываю». Здесь явно не хватает добротных теоретических анализов, а не догадок: имеющиеся разделы 3.2 и 4.2 не закрывают эту проблему, если говорить об общей оценке различных механизмов влияния на характеристики множества полученных экспериментальных зависимостей с уверенной их однозначной интерпретацией, о которой говорит автор. Особенно – в эффектах мерцания.

4. Имеется ряд опечаток и описок, повторов, а также использование не очень распространенных специфических, но принципиальных терминов без их пояснений – временная динамика спектров, неоднородное (динамическое) уширение, временная траектория люминесценции, трек люминесценции, спектральная диффузия.

В этом аспекте надо было хотя бы дать ссылку на энциклопедическую информацию по этим вопросам, которая содержится в монографии И.С.Осадько: «Квантовая динамика молекул, взаимодействующих с фотонами, фононами и туннельными системами», Физматлит, 2017, 368с.

Данные замечания не ставят под сомнение основное научное содержание работы, ее новизну и практическую значимость, а носят скорее характер пожеланий и уточнений. Автором выполнен большой объем работы по разработке нетривиальных подходов для возможности управляемого синтеза различных образцов с заданными спектрально-люминесцентными и структурно-пространственными характеристиками, и им получен ряд оригинальных результатов. Само исследование CdSe/Cd-алканоат систем уже представляет отдельную фундаментальную проблему для оптических неоднородных сред в условиях размерного квантования. Автор с этой задачей в целом успешно справился.

Диссертация замечательно оформлена. Публикации диссертанта по своей сути достаточны для понимания существа выполненной им работы. Апробация работы проведена на многих авторитетных международных конференциях.

Автореферат диссертации в целом правильно и полно отражает ее содержание.

Считаю, что диссертация Магаряна К.А. «Спектрально-люминесцентные свойства нанокompозитов с квантовыми точками CdSe, выращенных в жидкокристаллической фазе алканоата кадмия» полностью отвечает всем требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, в соответствии с пп.9–14 Положения о присуждении ученых степеней ВАК РФ, утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013г, а также соответствует паспорту специальности 01.04.05 – «Оптика», а её автор – Магарян Константин Арутюнович заслуживает присуждения ему искомой ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05 – «Оптика».

Заведующий кафедрой физики и прикладной математики  
Владимирского государственного университета им. А.Г. и Н.Г. Столетовых,  
доктор физ.-мат. наук, профессор Аракелян Сергей Мартиросович

18 января 2019 г.

600000, г. Владимир, ул. Горького, 87. Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых» (ВлГУ).

Рабочий телефон: 8(4922)333369

e-mail: arak@vlsu.ru

Подпись проф. С.М. Аракеяна заверяю,

Ученый секретарь ВлГУ



Т.Г. Коннова