

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию МАГАРЯНА Константина Арутюновича

«Спектрально-люминесцентные свойства нанокompозитов 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

Актуальность работы. Диссертационная работа Магаряна К.А. посвящена приоритетным исследованиям в области нанофотоники и связана с оптической характеристикой новых материалов, структурированных с использованием квантовых точек (КТ) на наноразмерных масштабах. Квантовые точки полупроводниковых соединений II-VI групп и композиты на их основе имеют хорошие перспективы применений в качестве базовых функциональных сред для фотовольтаики, нанооптоэлектроники, для создания источников света нового поколения, элементов лазерной генерации и др. Объекты диссертационных исследований – излучающие халькогенидные нанокристаллы CdSe – характеризуются высокой оптической и химической стабильностью. В качестве структурированной среды-матрицы, в которой ведется синтез квантовых точек, в работе используется алканоат кадмия в жидкокристаллической фазе.

Известно, что свойства ансамбля КТ могут сильно отличаться от свойств как индивидуальной наночастицы, так и объемного материала, куда они внедрены. В настоящее время большой интерес к свойствам одиночных КТ обусловлен стремлением контролировать их функциональные характеристики на всех масштабах. Изучение закономерностей формирования оптических свойств нанокompозитов с КТ невозможно без понимания протекающих фундаментальных процессов и требует использования подходов и методов современной оптики и нанофотоники. С этой точки зрения **тематика диссертационной работы является актуальной**, а выбранный в работе инструментарий спектрально- и пространственно-разрешенной люминесцентной спектроскопии отвечает сформулированным целям и направлен на решение поставленных задач.

Анализ диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка обозначений, списка иллюстраций, списка цитируемой литературы.

В первой главе приведен обстоятельный литературный обзор по тематике работы. Содержится описание методик получения полупроводниковых нанокристаллов, включая их синтез в различных матрицах, описаны известные оптические методы исследования квантовых

точек, рассмотрены особенности люминесцентной наноскопии одиночных квантовых объектов.

Вторая глава носит преимущественно методический характер и посвящена объектам диссертационной работы и методам их исследований. Содержит информацию об экспериментальных установках для проведения комплексного спектрально-люминесцентного анализа образцов с использованием подходов люминесцентной и оптической спектроскопии с квазимонохроматическим возбуждением, криогенной лазерной спектроскопии, конфокальной спектромикроскопии одиночных квантовых излучателей и малых агломератов. Приводятся данные о технических параметрах применения просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения для характеристики единичных нанокристаллов.

В третьей главе рассмотрены результаты оптико-спектральных исследований стеклованных нанокompозитов с квантовыми точками CdSe, которые были синтезированы в жидкокристаллическом алканоате кадмия. Для исследуемых образцов с квантовыми точками различного размера получены и проанализированы спектры поглощения при комнатной температуре, а также спектры свечения и возбуждения люминесценции при температурах жидкого гелия и азота.

Для качественного описания полученных результатов предложена кинетическая трехуровневая модель с экситонными переходами и излучательными процессами с участием дефектных уровней. Сделаны выводы о необходимости проведения оптических измерений с пространственным разрешением для учета наблюдаемых структурных микронеоднородностей в изучаемых образцах.

В четвертой главе изучены спектры люминесценции тонких пленок алканоатов кадмия с квантовыми точками 1.8 нм и 2.3 нм. Измерения выполнены в микро- и мезоскопическом масштабах в диапазоне температур 77 – 300 К с использованием низкотемпературной установки на основе конфокального люминесцентного микроскопа. Получены и проанализированы температурные зависимости спектров свечения в рамках учета параметров экситон-фононного взаимодействия. На основе применения методики пространственно-разрешенной люминесцентной микроскопии сделаны заключения о распределении синтезированных квантовых точек в объеме жидкокристаллической матрицы, показаны перспективы оптимизации процессов синтеза для получения новых нанокompозитных материалов с заданными люминесцентными характеристиками.

В пятой главе приведены экспериментальные данные по регистрации спектров люминесценции малых агломератов исследуемых квантовых точек в

жидкокристаллическом алканоате кадмия. Проанализированы возможные механизмы, которые ведут к наблюдаемому неоднородному уширению люминесцентных полос и к процессам спектральной диффузии. Изложены результаты характеристики образцов с низким содержанием квантовых точек в рамках использования спектрометрической установки с высоким разрешением на базе конфокального люминесцентного микроскопа для изучения оптических свойств одиночных излучателей.

В Заключении приводятся основные результаты и выводы по диссертационной работе.

В диссертации Магаряна К.А. сформулированы **основные положения, выносимые на защиту.**

1. Данные о спектрально-люминесцентных свойствах нанокompозитов с квантовыми точками CdSe в матрицах Cd-алканоата свидетельствуют о наличии независимой от температуры рекомбинационной и температурно зависимой экситонной люминесценции, при этом температурная зависимость положения экситонного максимума в спектрах описывается в рамках модели, учитывающей электрон-фононное взаимодействие в нанокристаллах.

Это существенное заключение основывается на детальном анализе экспериментально полученных спектров люминесценции в аттестованных образцах жидкокристаллического алканоата кадмия с синтезированными квантовыми точками селенида кадмия разного размера. Автором выполнен количественный анализ температурных зависимостей энергии максимума экситонных пиков в рамках соотношения О'Доннела-Чена, которое учитывает параметры экситон-фононного взаимодействия.

2. Температура синтеза нанокристаллов CdSe в жидкокристаллической фазе Cd-алканоата определяет не только их характерный размер, но и пространственное распределение/агломерирование квантовых точек в мезоскопической структуре матрицы, а также количество собственных дефектов в квантовых точках, являющихся причиной увеличения относительного вклада рекомбинационной люминесценции в спектре композита. Это заключение основано на анализе прямых экспериментальных исследований и может иметь хорошие перспективы практических применений.

3. Спектры люминесценции нанокompозитов на основе застеклованных Cd-алканоатов с нанокристаллами CdSe уширены неоднородно, при этом спектры отдельных квантовых точек CdSe распределены в широком диапазоне длин волн и подвержены процессам спектральной диффузии. Это заключение основано на анализе прямых экспериментальных исследований.

Достоверность и надежность полученных результатов обеспечивается использованием современных апробированных экспериментальных методик

исследований, аттестованного оборудования для структурных и спектроскопических исследований, соответствием полученных результатов и выводов экспериментальным и теоретическим данным, которые были получены ранее и представлены в литературе.

Соответствие паспорту научной специальности. Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 01.04.05 – Оптика в пунктах: 5) Люминесценция. Излучение и поглощение света изолированными и взаимодействующими атомами и молекулами. Источники света. Физические основы методов и техники спектроскопии. Лазерная спектроскопия, оптические прецизионные измерения и стандарты, спектроскопия одиночных атомов. 6) Действие света. Передача энергии-импульса, динамические процессы при взаимодействии света с веществом

Научная новизна диссертационной работы Магаряна К.А. сомнений не вызывает. Основные экспериментальные результаты получены впервые. Хотелось бы особенно выделить следующие:

1. Впервые исследованы в широком диапазоне температур 4.2 – 300 К спектры поглощения и люминесценции стеклованных нанокомпозитов с синтезированными квантовыми точками селенида кадмия разного размера. Идентифицированы наблюдаемые экситонные переходы, установлены соответствующие энергетические уровни размерного квантования.

2. Показаны возможности оценки параметров распределения квантовых точек в жидкокристаллической матрице при исследовании оптического отклика возбужденных нанокомпозитов CdSe/Cd-алканоат методами пространственно-разрешенной люминесцентной микроскопии.

3. Впервые с использованием методики конфокальной спектроскопии одиночных квантовых излучателей получены данные о люминесцентных характеристиках изолированных квантовых точек и их малых агломератов в наноструктурированных объектах с низким содержанием КТ CdSe. Определена природа наблюдаемого неоднородного уширения оптических спектральных полос в изученных нанокомпозитах.

Выполненная Магаряном К.А. диссертационная работа характеризуется **высокой практической значимостью**. На основе полученных данных о пространственном распределении и агломерировании квантовых точек в жидкокристаллической матрице развит способ характеристики приготовленных наноструктурированных образцов по степени упорядочения, зависимости спектрально-люминесцентных свойств нанокристаллов от температуры синтеза и др. Указанный способ может использоваться для оптимизации методов направленного синтеза новых наноматериалов с заданными люминесцентными и морфологическими характеристиками.

Результаты, полученные автором, прошли **хорошую апробацию**. Им опубликовано 9 статей в рецензируемых журналах, входящих в Перечень изданий, рекомендованных ВАК для изложения результатов диссертационных работ, из которых 6 статей проиндексировано в международных базах научного цитирования Web of Science и SCOPUS, что означает серьезное рецензирование на стадии подготовки рукописей к печати. Кроме того, результаты исследований автора докладывались на Всероссийских (Можайск, 2014, 2015, 2016 гг.; Самара, 2015 г.; Троицк, 2016 г.) и Международных конференциях (Казань, 2013, 2014, 2015, 2016, 2017 гг.; Украина, 2013 г.; Вроцлав, Польша, 2014 г.; Москва, 2015 г.; Троицк, 2015 г.; Светлогорск, 2017 г.), были опубликованы в 11 трудах, материалах, сборниках статей и тезисов указанных научных мероприятий. Представленные доклады были отмечены грамотой и двумя дипломами 1-й и 3-й степеней. Следует отметить, что изложение результатов научных исследований на конференциях всегда сопровождается вопросами и дискуссиями, что, безусловно, способствует их широкому обсуждению и повышению качества.

Несмотря на изложенные достоинства работы, **имеется ряд замечаний и вопросов**.

Замечания:

1. Опечатки:

- стр. 6, «внутри ионных термоторопных жидкокристаллических матриц»;
- стр. 71, «S1–S4 – соответствуют уровням экситонным уровням в КТ»;
- стр. 76, «Характерные спектры люминесценции излучения»;
- стр. 88, «На основе кинематических уравнений». Речь, видимо, идет о кинетических уравнениях;
- стр. 102, «записанных спектров одной и той-же дифракционно-ограниченной области».

2. На стр. 81 имеется неудачная фраза: «объясняется большим отношением площади поверхности к объему образца». Видимо диссертант пытался сказать об удельной поверхности.

3. На стр. 97 применительно к рис. 5.4 используется неудачный термин «трехмерная томограмма». Как правило, термин «томограмма» используется для описания двумерных сечений трехмерных объектов.

4. На рисунках встречаются и русские, и английские подписи к осям на соответствующих графиках. Все подписи должны быть унифицированы. Аналогичное замечание относится и к размерностям физических величин, которые также встречаются на двух языках – например, нм и nm.

5. На рис. 5.7а для оси абсцисс размерность обозначена длиной волны в условных единицах от 0 до 300. Непонятно с какой целью это сделано?

Вопросы:

6. На Рис. 2.2 приведена микрофотография синтезированной пленки в белом свете, масштабная линейка на левой части – 50 мкм, на правой части – неразборчиво. При этом указано, что «в структуре пленки четко различимы оптически однородные области с равномерно распределенными квантовыми точками CdSe (как безоболочечными, так и с тонкими оболочками из остатков алканоатной матрицы)». На основании чего утверждается, что на приведенных снимках видны равномерно распределенные КТ, если оптическая микроскопия не позволяет разрешить объекты такого масштаба? По каким критериям на снимке идентифицированы нанокристаллы?
7. Имеется целый ряд вопросов к кинетической модели, изложенной в п. 3.3 диссертации. Непонятно, исходя из каких физических предположений, записано равенство « $\gamma_0 = \gamma_1 = \gamma_2 = I$ », где γ_i – скорости излучательных процессов, которые, как известно, имеют размерность с^{-1} . О совпадении или различии этих величин можно судить, например, по временам затухания люминесценции, но это никак не обсуждается. При этом скорость γ_2 не используется в уравнениях (3.3) и (3.4). На зонной схеме (рис. 3.8.) не обозначены уровни 0 и 1, что затрудняет анализ модели.
8. Неудачной считаю запись скоростей безызлучательных процессов в виде « $\gamma'_0 = 170 \cdot e^{-0.05/kT}$; $\gamma'_1 = 4,14$; $\gamma'_{10} = 2 \cdot e^{-0.05/kT}$ », см. п. 3.3 на стр. 74. Хорошо известно, что предэкспоненциальный множитель (частотный фактор) имеет размерность с^{-1} , числитель в показателе экспоненты – это энергия активации с соответствующей размерностью (в данном случае, видимо, эВ). Из описания модели неясно, почему скорость γ'_1 является температурно-независимой константой и значение 0.05 эВ используется для энергии активации других переходов? В тексте не обосновано, почему на зонной схеме (рис. 3.8) глубина залегания уровня 2 составляет 0.49 эВ. В завершении обсуждения модели в п. 3.3 сказано, что «совпадение экспериментальных и расчетных спектров демонстрирует подбор правильных параметров в выбранной теоретической модели». Однако, не приведены расчетные кривые, которые бы подтверждали упомянутое совпадение и являлись бы обоснованием сделанного заключения.
9. В п. 4.2.1 на стр. 84 указано, что наблюдаемый «температурный сдвиг экситонного пика может быть описан с использованием формулы Варшни (Varshni) ..., которая была модифицирована О'Доннеллом и Ченом (O'Donnell and Chen)». На самом деле никакой «модификации формулы» не было. Из оригинальной статьи (К.Р. О'Donnell, X.Chen, Appl.Phys.Lett., 1991) известно, что это два независимо предложенных соотношения –

эмпирическое (в случае Варшни) и теоретически полученное с учетом электрон-фононной связи (во втором случае). В диссертации при аппроксимации данных на рис. 4.6 рассчитаны значения фактора Хуанга-Рис и усредненной энергии фононов для разных КТ. К сожалению, полученные данные не анализируются и не сравниваются с результатами независимых работ. Такой анализ мог бы дать дополнительную фундаментальную информацию об объектах исследований.

Отмеченные замечания и вопросы не сказываются на общем положительном впечатлении и высокой оценке диссертационной работы Магаряна К.А., не затрагивают основных положений, вынесенных на защиту. Диссертация написана хорошим научным языком, хорошо структурирована, графически оформлена наглядными рисунками и схемами, автореферат в полной мере передает содержание диссертации.

Считаю, что Магарян К.А. достиг поставленной цели. Его диссертационная работа является законченной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи, имеющей существенное значение в области исследований фундаментальных люминесцентных свойств полупроводниковых квантовых точек методами оптической спектроскопии. По содержанию, объему, новизне, научной и практической значимости результатов, полученных в работе, диссертация отвечает требованиям п. 9 раздела II Положения о присуждении ученых степеней ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям, ее название и содержание соответствуют паспорту специальности, а ее автор – **МАГАРЯН Константин Арутюнович** – заслуживает присуждения ему искомой ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05 – Оптика.

Официальный оппонент - заведующий кафедрой физических методов и приборов контроля качества Физико-технологического института Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина (УрФУ), доктор физико-математических наук, профессор

Вайнштейн Илья Александрович

16 января 2019 г.

Е-mail: i.a.weinstein@urfu.ru

тел.: +7 343 375 93 74

620002, Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

ПОДПИСЬ
ЗАВЕРЯЮ.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ УРФУ
ОЗЕРЕЦ Н.Н.

