

**«Утверждаю»**  
Заместитель директора  
Федерального государственного  
бюджетного учреждения науки  
Физического института им.  
П.Н. Лебедева РАН  
по научной работе, д.ф.-м.н.,



Рябов В.А.

» января 2019 г.

### **Отзыв ведущей организации**

на диссертационную работу Магаряна Константина Арутюновича  
«Спектрально-люминесцентные свойства нанокompозитов с квантовыми  
точками CdSe, выращенных в жидкокристаллической фазе алканоата кадмия»,  
представленной на соискание ученой степени кандидата физико-  
математических наук по специальности 01.04.05 – Оптика.

**Актуальность темы диссертации.** Полупроводниковые коллоидные нанокристаллы в настоящее время представляют значительный интерес благодаря простоте синтеза, своим оптическим и люминесцентным характеристикам. Одним из важнейших свойств нанокристаллов является зависимость длины волны люминесценции от их размера. Высокий квантовый выход открывает возможности использования таких объектов в широком ряде приложений, начиная от центров излучательной рекомбинации в органических светоизлучающих диодах, и заканчивая применением в качестве биологических люминесцентных маркеров.

Как правило, ширина полосы основного излучательного перехода в ансамбле нанокристаллов определяется неоднородным уширением, т. е. распределением нанокристаллов по размерам, тогда как ширина спектра люминесценции одиночных нанокристаллов обычно не превышает десятков обратных сантиметров. В ряде приложений требуется применение источников света с исключительно узкими полосами люминесценции, и в связи с этим возникает задача сузить ширину распределения нанокристаллов. Одним из подходов к обеспечению узких распределений наночастиц по размерам является синтез в матрицах, ограничивающих скорость диффузии материала к центрам кристаллизации. Тем не менее, до сих пор стандартная ширина распределений нанокристаллов по размерам составляет порядка 7-10% от их диаметра, и поэтому развитие техники синтеза нанокристаллов с более узким распределением, а также исследование их оптических характеристик является актуальной задачей.

В диссертационной работе К.А. Магаряна представлены результаты исследования оптических свойств нанокристаллов CdSe, синтезированных в жидкокристаллической матрице на основе алканоатов, выполняющих одновременно роль пассиваторов поверхности наночастиц. Синтез нанокристаллов, а также нанокомпозитов на основе нанокристаллов, внедренных в жидкокристаллические матрицы, был произведен в Институте физики НАН Украины. В работе представлена технология синтеза, результаты характеристики нанокомпозитов с помощью электронной просвечивающей микроскопии, а также данные об оптических характеристиках (спектрах оптического поглощения и люминесценции) как для нанокристаллов в ансамбле, так и для одиночных наночастиц.

**Структура и содержание диссертации.** По своей структуре работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Работа изложена на 125 страницах машинописного текста, содержит 42 рисунка и 1 таблицу. Список литературы включает 117 наименований.

Во введении кратко представлены характеристики диссертационной работы – актуальность работы, научная новизна, а также положения, выносимые на защиту.

В первой главе – обзоре – по литературным данным описан эффект размерного квантования, а также конкретные зависимости энергий излучательных переходов в случае использования CdSe в качестве материала нанокристаллов. Приведены имеющиеся на сегодняшний день данные об эффекте мерцающей флуоресценции одиночных нанокристаллов. Рассмотрены технологии синтеза, позволяющие обеспечить наиболее однородные по размеру распределения нанокристаллов заданной геометрии; отдельно обсуждаются литературные данные о синтезе наночастиц в матрицах. Далее приводятся методы исследования нанокристаллов.

Вторая глава посвящена детальному описанию техники синтеза нанокристаллов CdSe в жидкокристаллической матрице на основе алканоатов, а также методик их характеристики и дальнейших оптических экспериментов – оптической спектроскопии отдельных наночастиц и их ансамблей при комнатных и криогенных температурах, техники измерения треков мерцающей флуоресценции, и электронной микроскопии.

В третьей главе представлены результаты исследования оптических характеристик композитов на основе ансамблей нанокристаллов CdSe, выращенных в жидкокристаллической матрице, с характерными размерами наночастиц 1.0, 1.8 и 2.3 нм. На основе литературных полуэмпирических данных оценен размер наночастиц по спектральному положению экситонного максимума в спектре оптического поглощения нанокристаллов; для указанных ранее размеров наночастиц оценки оказались завышенными и составили 1.4, 2.0 и 2.5 нм. В спектрах фотолюминесценции, измеренных при комнатной температуре, достаточно хорошо проявляются полосы основных квантоворазмерных переходов, а также широкие полосы люминесценции с участием дефектов поверхности; вклад последних в спектр уменьшается с увеличением размеров нанокристаллов. Измерения люминесценции композитов

при криогенных температурах позволили обнаружить структуру в длинноволновой полосе люминесценции. Автор приводит качественную модель релаксации электронного возбуждения в нанокристаллах; при этом полосы в области больших длин волн он соотносит с рекомбинационной люминесценцией с участием дефектов поверхности.

Четвертая глава посвящена исследованию однородности распределения ансамблей нанокристаллов CdSe, выращенных в жидкокристаллической матрице, по размерам. В этой части диссертации автор пытался проверить гипотезу о том, что синтез наночастиц в жидкокристаллических матрицах в самом деле уменьшает неоднородное уширение полос люминесценции их ансамбля. Для этого им были исследованы спектры люминесценции отдельных участков нанокомпозитов на основе жидких кристаллов CdSe в жидкокристаллической матрице, нанесенных на предметные стекла, с помощью оптической люминесцентной микроскопии. Для разных участков образца структура спектров люминесценции остается примерно той же, что и для макроскопических образцов, исследованных в главе 3, однако при этом меняется соотношение между интенсивностями основного квантоворазмерного перехода и рекомбинационной люминесценции. В ряде случаев наблюдаются синие полосы в области энергий, превышающих энергию основного перехода. Тем не менее, спектры люминесценции суспензии макроскопических частиц нанокомпозита в толуоле практически полностью повторяют аналогичные спектры, полученные в 3-й главе. В четвертой главе также были произведены измерения спектров фотолюминесценции стеклованных композитов при низких температурах; здесь автор анализирует изменение спектрального положения основного перехода с изменением температуры и делает вывод, что это явление связано с электрон-фононным взаимодействием. Далее приводится кинетическая модель, учитывающая переходы с участием двух уровней размерного квантования и наличие дефектных состояний. С помощью этой модели качественно объясняется структура полос и поведение спектров люминесценции с температурой.

Данные о различии спектров люминесценции отдельных участков образцов, полученные с помощью люминесцентной микроскопии, явились мотивацией для исследования микроскопической природы этого явления, а также проведения серий спектроскопических экспериментов над отдельными одиночными наночастицами CdSe из ансамбля. Результаты этих экспериментов представлены в главе 5. По изображениям, полученным с помощью электронной микроскопии высокого разрешения, сделан вывод о высоком качестве нанокристаллов CdSe и отсутствии в них объемных дефектов. Распределение нанокристаллов по размерам для образца со средним размером 2.3 нм, несмотря на использование специальных техник синтеза, оказалось достаточно широким. Тем не менее, результаты моделирования спектра на основе полученного экспериментального распределения наночастиц по размерам существенным образом отличаются от спектра люминесценции, полученного для ансамбля наночастиц. Одним из существенных результатов в главе являются томограммы люминесценции наночастиц CdSe с микронным

пространственным разрешением, полученные в различных спектральных диапазонах регистрации. Эти данные показывают большую спектральную неоднородность композитов нанокристаллов CdSe, синтезированных в жидкокристаллической матрице. Другим важным результатом является информация о изменении спектров люминесценции одиночного нанокристалла CdSe со временем регистрации; экспериментально показано наличие «квантовых прыжков», а также изменение структуры полос в процессе измерения спектров.

В заключении подведены итоги работы и сделаны основные выводы.

**Научная новизна исследования.** Диссертационная работа К.А. Магаряна составляет оригинальное законченное исследование и содержит новые интересные результаты в области спектроскопии локализованных состояний в наноразмерных структурах, актуальной для целого ряда приложений.

Основными пунктами новизны следует считать следующие:

1. Данные об оптических характеристиках ансамблей нанокристаллов CdSe, выращенных в жидкокристаллической матрице на основе алканоатов.

2. Данные о распределении наночастиц, полученных указанным способом, по размерам.

3. Результаты экспериментов по исследованию спектров люминесценции, а также временных треков мерцающей люминесценции одиночных наночастиц CdSe.

4. Экспериментально показана диффузия спектров одиночных нанокристаллов CdSe, выращенных в жидкокристаллической матрице на основе алканоатов, при непрерывном оптическом возбуждении.

**Достоверность** результатов диссертации обеспечена высоким уровнем постановки и проведения эксперимента, использованием апробированных методик, а также сравнением ряда результатов с имеющимися экспериментальными данными других авторов. Результаты диссертации опубликованы в 9 изданиях, входящих в перечень ВАК РФ (в том числе, *Известия РАН: серия физическая, Ученые записки физического факультета МГУ*), и в журналах, индексируемых базами Web of Science и Scopus (*Journal of Luminescence, Journal of Physics: Conference series, EPJ Web of Conferences*), а также доложены на российских и международных конференциях.

**Практическая значимость.** Результаты работы могут быть использованы в фундаментальных и прикладных исследованиях, проводимых в Физическом институте им. П.Н. Лебедева РАН, Институте спектроскопии РАН, Институте общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Институте химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Центре фотохимии РАН, Институте физике твердого тела РАН, а также в Московском государственном университете, Московском физико-техническом институте, Национальном исследовательском ядерном университете «МИФИ», Санкт-Петербургском государственном университете, Санкт-Петербургском национальном исследовательском университете ИТМО, Воронежском государственном университете и в других университетах и научных центрах.

По диссертационной работе имеется ряд замечаний.

1. Текст диссертации содержит достаточно большое количество орфографических и стилистических ошибок.

2. Описание методов исследования нанокристаллов в литературном обзоре (п. 1.3 и далее, стр. 38) не совсем оправдано; эти данные имело смысл приводить в методической части – главе 2.

3. Автор выбрал не совсем удачную структуру изложения результатов; скорее всего, она определяется исторической последовательностью проведения экспериментов. Поскольку работа содержит большое количество фактического материала, было бы целесообразнее (по мнению рецензента) последовательно описывать как макроскопические, так и микроскопические характеристики одного из исследованных образцов в рамках одной главы. Это позволило увидеть всю картину в целом, тогда как сейчас она оказывается дробной и разбросанной по тексту диссертации.

4. Не до конца понятны причины возникновения второго экситонного перехода в спектрах люминесценции нанокристаллов. При низких температурах в спектре наблюдаются дополнительные максимумы (рис. 4.5, стр. 83), которые могут быть связаны как с непосредственными переходами с участием поверхностных состояний нанокристаллов, так и с основным квантоворазмерным излучательным переходом в случае различных зарядовых состояний нанокристалла. Последний факт может подтверждаться экспериментами по исследованию спектров люминесценции одиночных нанокристаллов: на рис. 5.6, стр. 102 представлены данные о наличии «квантовых скачков» спектра нанокристалла. Однако из рис. 5.6 нельзя сделать вывод о соответствии полос, наблюдаемых при этих «скачках», полосам люминесценции наночастиц в ансамбле, поскольку длины волн регистрации выражены в относительных единицах.

5. В п. 3.2.1 работы (стр. 67) сообщается, что были проведены измерения спектров люминесценции нанокристаллов CdSe при температурах от 10 до 300 К с шагом 10 К. Однако в тексте не приведены данные о температурном поведении интенсивности люминесценции основного перехода, а также рекомбинационной люминесценции. Кроме того, рецензенту оказалось непонятным, чем отличаются условия регистрации спектров люминесценции, представленных на рис. 3.5 (стр. 68) и на рис. 4.5 (стр. 83).

Несмотря на указанные выше замечания, работа К.А. Магаряна создает хорошее впечатление. Исключительную ценность работы составляет экспериментальная часть, а также большой объем экспериментальных результатов оптических измерений.

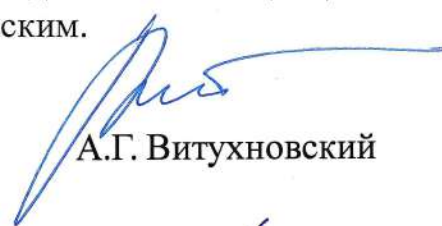
Диссертационная работа «Спектрально-люминесцентные свойства нанокompозитов с квантовыми точками CdSe, выращенных в жидкокристаллической фазе алканоата кадмия» Магаряна Константина Арутюновича является научно-квалификационной работой на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, в которой на основании

выполненных автором исследований изложены новые научно обоснованные технические решения, имеющие существенное значение для развития нанофотоники в нашей стране, что соответствует п. 9 Положения ВАК РФ о порядке присуждения ученых степеней. Автореферат правильно отражает основные результаты и содержание диссертации. Диссертация удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым ВАК РФ к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, а ее автор К.А. Магарян заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05 - Оптика.

Работа заслушана и обсуждена на заседании Ученого Совета Отделения оптики ФИАН 12 декабря 2018 г.

Отзыв составлен главным научным сотрудником Отдела люминесценции им.С.И. Вавилова, д.ф.-м.н. профессором А.Г. Витухновским.

Алексей Григорьевич Витухновский  
8 (499) 132-63-64; vituhnovskijag@lebedev.ru  
Руководитель Отделения оптики  
ФИАН,  
Заведующий кафедрой Квантовой  
радиофизики МФТИ, доктор физико-  
математических наук

  
А.Г. Витухновский

  
В.С. Лебедев

Телефон: 8(499)132-6554; факс: 8(499)135-78-80.

Электронная почта: office@lebedev.ru Сайт института: <http://www.lebedev.ru/>

Адрес: 119991 ГСП-1 Москва, Ленинский проспект, д.53, ФИАН.

ПОДПИСЬ ЗАВЕРЯЮ

Ученый секретарь



Колобов А.Е.