

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

кандидата физико-математических наук Кононова Николая Николаевича на диссертацию Мордвиновой Натальи Евгеньевны «Коллоидные квантовые точки фосфида индия, легированные цинком» представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Наночастицы фосфида индия (InP) являются весьма перспективными объектами для их применения в светоизлучающих устройствах, солнечных батареях и сенсорах. Подобные перспективы определяются тем, что InP прямозонный полупроводник с относительно небольшой шириной запрещенной зоны 1,4 эВ при нуле абсолютной температуры, которая сравнима с шириной запрещенной зоны арсенида галлия. Поэтому если возбуждать фотолюминесценцию в наночастицах InP в которых действует квантовое ограничение, то можно ожидать получения такой фотолюминесценции с высокой квантовой эффективностью, в которой положение максимума интенсивности вследствие квантового ограничения можно изменять в достаточно широких пределах. Кроме того так как наночастицы InP малотоксичны, то существует возможность их применения в качестве биомаркеров. С точки зрения технологии использования наночастиц весьма важно чтобы такие наночастицы образовывали коллоидные растворы с нужными растворителями и при этом их рабочие параметры не деградировали со временем. Поэтому исследования по синтезу коллоидных наночастиц InP люминесцирующих в нужном диапазоне спектра с высоким квантовым выходом являются весьма актуальными.

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов, списка литературы и приложений. Работа изложена на 158 страницах, содержит 98 рисунков, 11 таблиц, 129 ссылок на литературные источники и 7 приложений.

Текст диссертации написан хорошим научным языком, список литературы соответствует содержанию. Диссертация снабжена информативными цветными и черно белыми иллюстрациями и аккуратно оформлена.

Во **введении** приводится обоснование выбранной темы диссертации, определена цель исследований, а также основные подходы и методы исследования. Также указаны научная новизна и практическая значимость работы. Значительное внимание уделено квантовым точкам (КТ) фосфида индия как возможным нетоксичным светоизлучающим источникам в качестве биомаркеров, а также как элементам солнечных батарей и сенсоров.

В обзоре литературы проведен подробный и систематический анализ имеющихся на настоящий момент литературных данных о квантово-размерных эффектах в квантовых точках включая оптические свойства КТ. Приводятся общие сведения о КТ в коллоидных растворах и о методах синтеза нанокристаллов в растворе. Особое внимание уделено условиям получения нанокристаллов с узким распределением по размерам, подробно рассмотрен вопрос стабилизации поверхности КТ. Рассмотрены процессы постсинтетической обработки, включающие размерно-селективное осаждение КТ, фотохимическое травление их поверхности и наращивание полупроводниковой оболочки. Также подробно рассмотрены процессы легирования КТ. Проанализировано около 80 публикации. В завершение обзора литературы автор приводит **постановку задачи**, которая логически вытекает из проведенного обзора и в которой описаны принцип выбора объектов исследования, основные направления работы и подходы, применяемые для достижения целей, поставленных в диссертационной работе.

В экспериментальной части описан используемый автором метод синтеза наночастиц InP в котором применен метод инъекции фосфина (PH_3) в горячий высококипящий органический растворитель содержащий прекурсоры индия.

В разделе 3.2 приведены методики синтеза и исследования образцов.

Разделы 3.2.2.1 и 3.2.2.2 содержат подробное описание условий синтеза нелегированных наночастиц InP с указанием использовавшихся реактивов и оборудования и температурных режимов, а также легирования цинком наночастиц фосфида индия в процессе их синтеза. В разделе 3.2.2.3 приводится процедура наращивания оболочек ZnS, ZnSe или комбинированного слоя ZnSe/ZnS на поверхность легированных наночастиц InP. Важной особенностью эксперимента являлось то, что синтез, легирование и наращивание оболочек проводилось в одном реакторе, что значительно упрощает технологию получения высококачественных наночастиц InP с хорошо контролируемыми параметрами.

В разделе 3.2.3 описана процедура очистки синтезированных образцов, которая проводилась двумя способами: многократным переосаждением наночастиц из неполярного растворителя полярными осадителями (ацетоном, ацетонитрилом) и последующим растворением в неполярном, а также методом электрофореза при котором наночастицы InP находившиеся в золе и имевшие избыточный отрицательный заряд осаждались на положительном электроде. Степень очистки поверхности наночастиц контролировалась анализом ИК спектров пропускания.

В разделе 3.2.4 описан процесс травления наночастиц InP плавиковой кислотой в темноте или с одновременным освещением ксеноновой лампой мощностью 150 Вт,

который автор использовал для пассивирования поверхности наночастиц и улучшения их люминесцентных свойств.

Методы исследования структурных и оптических свойств наночастиц InP описаны автором в разделе 3.2.5. Эти методы включают: спектроскопию поглощения 3.2.5.1; фотолюминесцентную спектроскопию при температурах 24° и $-195,7^{\circ}\text{C}$ 3.2.5.2; время-разрешенную спектроскопию 3.2.5.3; ИК-спектроскопию 3.2.5.4; рентгенофазовый анализ 3.2.5.5; рентгенофлуоресцентный анализ 3.2.5.6 (в этом разделе автор приводит полученные им калибровочные концентрационные зависимости интегральных интенсивностей линий K α индия и цинка которые он впоследствии использует для определения концентрации цинка в синтезированных наночастицах); масс-спектрометрию с индуктивно-связанной плазмой 3.2.5.7; просвечивающую электронную микроскопию 3.2.5.8.

В разделе **результаты и обсуждение** представлены результаты анализа оптических и структурных характеристик синтезированных наночастиц InP в зависимости от параметров синтеза.

Из анализа спектроскопии поглощения в видимом и УФ диапазонах спектра установлено, что, увеличение температуры синтеза, в общем случае, приводит к увеличению среднего размера наночастиц, которое проявляется в смещении полос экситонного поглощения в сторону больших длин волн. Полидисперсность частиц увеличивается с ростом температуры синтеза. Широкое распределение по размерам частиц, синтезированных при низких температурах, автор объясняет тем, что рост КТ происходит через стадию формирования кластеров с «магическим» размером. Такие кластеры обнаружены автором при синтезе наночастиц с быстрым охлаждением реакционной смеси и представляют собой кластеры $[\text{InP}]_{65}$ с диаметром 1.86 нм.

Из сопоставления данных спектроскопии поглощения и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) автором построена калибровочная зависимость положения экситонной полосы поглощения наночастиц от их размера, которую в дальнейшем автор использует для определения размеров КТ без использования ПЭМ.

Спектры люминесценции нелегированных наночастиц представляют собой суперпозицию двух широких полос локализованных вблизи $\sim 600\text{нм}$ и $\sim 800\text{нм}$. Эти полосы автор относит к экситонной люминесценции и люминесценции связанной с поверхностными дефектами. Квантовый выход экситонной люминесценции, первоначально синтезированных наночастиц составляет $\sim 1\%$. Такую низкую квантовую эффективность автор объясняет большой концентрацией ловушек связанных с оборванными связями фосфора и локализованных на поверхности наночастиц InP. В

результате последующего фотохимического травления наночастиц с использованием плавиковой кислоты автору удается увеличить квантовый выход экситонной люминесценции до 20%, который достигается при травлении с одновременным облучением ксеноновой лампой.

В диссертации показывается, что введение атомов цинка в состав наночастиц InP приводит к увеличению интенсивности экситонной люминесценции и смещению максимумов экситонных полос на спектрах поглощения и люминесценции в область меньших длин волн. Соответственно квантовый выход люминесценции возрастает до ~ 14% при увеличении относительного мольного отношения цинка к индию ($M = v_{Zn}/v_{In}$) до 0,9.

На основании сравнительного анализа формы спектров люминесценции наночастиц InP как свертки из нескольких гауссовских контуров автором делается вывод о появлении дополнительной полосы люминесценции в наночастицах InP, в которых присутствуют атомы цинка. Эту полосу автор связывает с уровнями вносимыми атомами цинка в запрещенную зону наночастиц InP. Сравнительный анализ спектров люминесценции легированных наночастиц InP при температурах 24⁰ и - 195,7⁰С подтверждает эту гипотезу. В диссертации приводится также прямое доказательство нахождения примеси цинка в ядрах наночастиц, которое заключается в определении радиального распределения примеси цинка с помощью послойного травления плавиковой кислотой и измерения его концентрации методом рентгенофлуоресцентного анализа после каждого этапа травления. В результате такой процедуры автором установлено, что цинк распределен между объемом и поверхностью наночастицы неравномерно, так что концентрация атомов уменьшается в направлении от поверхности к центру наночастицы.

Для увеличения стабильности экситонной фотолюминесценции автором разработана и реализована методика по реализации процесса наращивания оболочки ZnS, ZnSe и ZnSe/ZnS на ядро наночастицы InP. В результате этой процедуры удалось увеличить стабильность и интенсивность фотолюминесценции, причем для комбинированной оболочки ZnSe/ZnS удалось увеличить квантовую эффективность до 48%.

Текст диссертации завершается формулировкой выводов в числе 6 пунктов, которые не содержат повторений и адекватно отражают полученные результаты.

В диссертации сообщается об очень важном экспериментальном факте, который заключается в том, что примесная люминесценция, так же как и экситонная, является размерно-зависимой: при уменьшении размера частиц положение максимума примесной полосы люминесценции смещается в область меньших длин волн. При этом расстояние

между максимумами экситонной и примесной полос люминесценции остается постоянным. В рамках объяснения этого факта автор полагает, что положение локального энергетического уровня, связанного с примесью цинка и находящегося в запрещенной зоне наночастицы, не зависит от ее размеров. Автором делается еще одно допущение о том, что положение потолка валентной зоны также практически не зависит от размера наночастицы в исследованном диапазоне размеров. Поэтому смещение экситонного и примесного пиков будет определяться только изменением положения дна зоны проводимости. Допущение о независимости положения примесного уровня цинка от размеров наночастицы совершенно законное и его справедливость доказана в большом числе научных публикаций. Однако предположение о том, что положение потолка валентной зоны фиксировано совершенно не очевидно и к тому же не согласуется с данными приведенными на странице 21 диссертации, на которой показана зависимость положения потолка валентной зоны и дна зоны проводимости наночастиц InP от их размера в том же размерном диапазоне, что и исследованные наночастицы (ссылка на публикацию [45] из списка литературы). Если же принять, что положение потолка валентной зоны зависит от размеров наночастицы, то очевидно, что расстояние между максимумами экситонной и примесной полос люминесценции должно также быть размерно зависимым. Полагаю, что этот вопрос требует дополнительного изучения.

Тем не менее, сделанное замечание совершенно не умаляет достоинств диссертационной работы, выполненной на высоком научном уровне.

Диссертационная работа Мордвиновой Н.Е. представляет собой законченное научно-квалификационное исследование, в котором содержится решение задачи по разработке методики создания коллоидных квантовых точек фосфида индия, легированных цинком, и исследование влияния легирующей примеси на свойства синтезированных наночастиц. Текст представленной диссертации оформлен в соответствии с правилами ВАК. Диссертационная работа «Коллоидные квантовые точки фосфида индия, легированные цинком» соответствует паспорту специальности 02.00.01 – «Неорганическая химия» и полностью отвечает всем требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, в соответствии с пунктами 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 г., а ее автор, Мордвинова Наталья Евгеньевна, без всякого сомнения, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по

специальности 02.00.01 – «Неорганическая химия».

Официальный оппонент
Старший научный сотрудник
Института общей физики РАН,
Кандидат физико-математических наук

 Н.Н.Кононов

Дата « 08 » февраля 2017г.

Кононов Николай Николаевич, кандидат физико-математических наук, наук (01.04.21)
ФГБУН Институт общей физики имени А.М.Прохорова РАН
119991, г. Москва, ул. Вавилова, 38
Тел: +7-916-777-02-23; E-mail: nnk@karpi.vpi.ru

Подпись Кононова Н.Н. заверяю
Ученый секретарь ИОФ РАН
Доктор физ.-мат. наук



С.Н.Андреев

Сведения об официальном оппоненте
 по диссертации Мордвиновой Натальи Евгеньевны
 «Коллоидные квантовые точки фосфида индия, легированные цинком»
 по специальности 02.00.01 – «Неорганическая химия» на соискание ученой степени кандидата
 химических наук.

Фамилия, имя, отчество	Кононов Николай Николаевич
Гражданство	РФ
Ученая степень (с указанием с указанием шифра специальности научных работников, по которой защищена кандидатская)	Кандидат физико-математических наук 01.04.21 – «Лазерная физика»
Место работы:	
Почтовый индекс, адрес, web-сайт, электронный адрес организации	119991, г. Москва, ул. Вавилова, 38, http://www.gpi.ru , postmaster@kapella.gpi.ru
Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей физики имени А.М.Прохорова Российской академии наук
Должность	Старший научный сотрудник
Публикации по специальности 02.00.01 – «Неорганическая химия» по химическим наукам (4-5 публикаций за последние 5 лет, в том числе обязательно указание публикаций за последние 3 года)	
1. Дорофеев С.Г., Баграташвили В.Н., Дядченко В.П., Кононов Н.Н. , Рыбалтовский А.О., Свиридов А.П., Фетисов Г.В., Цыпина С.И., Ищенко А.А. Синтез и характеристика красных фотолюминесцентных гидрофильных наночастиц на основе кремния // Нанотехника – 2012 – Т. 29 – № 1 – С. 79-83.	
2. Dorofeev S.G., Kononov N.N. , Zverolovlev V.M., Zinoviev K.V., Sukhanov V.N., Sukhanov N.M., Gribov B.G. On the application of thin films of silicon nanoparticles for increasing solar cell efficiency // Semiconductors – 2014 – V. 48 – № 3 – P. 360-368.	
3. Kompanets V.O., Chekalin S.V., Dorofeev S.G., Kononov N.N. , Barzilovich P.Yu., Ischenko A.A. Effect of deuterium substitution for hydrogen in surface functionalisation of hydrophilic nanosilicon particles on their spectral and dynamic properties// Quantum Electronics – 2014 – V. 44 – № 6 – P. 552-555.	

4. Алов Н.В., Баграташвили В.Н., Дорофеев С.Г., Ионов А.М., Ищенко А.А., **Кононов Н.Н.**, Лазов М.А., Можчиль Р.Н., Перов А.А., Протасова С.Г. Определение химического состава нанокремния методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология– 2015 – Т. 58 – № 3 –С. 18-26.

5. Rybaltovskiy A.O., Ischenko A.A., Zavorotny Y.S. Garshev A.V., Dorofeev S.G., **Kononov N.N.**, Minaev N.V., Minaeva S.A., Sviridov A.P., Timashev P.S., Khodos I.I., Yusupov V.I., Lazov M.A., Panchenko V.Y., Bagratashvili V.N. Synthesis of photoluminescent Si/SiO_x core/shell nanoparticles by thermal disproportionation of SiO: structural and spectral characterization // Journal of Materials Science – 2015 – V. 50 – № 5 –P. 2247-2256.

6. **Кононов Н.Н.**, Дорофеев С.Г. Характеристики барьеров Шоттки тонкопленочных, двухконтактных структур Al/пленка из наночастиц Si/ITO. Физика и техника полупроводников, 2017, том 51, вып. 5, стр. 637-646

Официальный оппонент

к.ф.-м.н. Кононов Н.Н.

Верно

Ученый секретарь ИОФ им.Прохорова РАН



д. ф.-м. н. Андреев С.Н.

« 27 » декабря 2016 г.