

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Подшивайлова Эдуарда Андреевича
«Теоретические модели долговременных изменений параметров люминесценции в
одиночных полупроводниковых квантовых точках и нанокристаллах»,
представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук
по специальности 1.3.17 - Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных
состояний вещества

Диссертация Подшивайлова Э.А. посвящена теоретическому изучению механизмов спектральной диффузии и мерцания люминесценции одиночных коллоидных полупроводниковых квантовых точек и нанокристаллов, и направлена на разработку моделей, адекватно описывающих наблюдаемые в экспериментах долговременные изменения параметров фотофизического отклика в данных объектах исследования.

Актуальность темы диссертации. В последние годы лавинообразно растет интерес к фотонике одиночных полупроводниковых квантовых точек и нанокристаллов, являющихся перспективной основой элементной базы квантовой информатики и наносенсорики. Одним из обстоятельств, существенно ограничивающих возможности применения одиночных коллоидных полупроводниковых квантовых точек и нанокристаллов в разнообразных практических приложениях, является наличие непредсказуемых долговременных изменений параметров их фотолюминесценции. Существующие в настоящее время теоретические модели не позволяют в полной мере описать случайные процессы спектральной диффузии и мерцания люминесценции одиночных квантовых точек. В этой связи, исследования, направленные на изучение механизмов и разработку теоретических количественных и качественных моделей, описывающих наблюдаемые в экспериментах флуктуации параметров фотолюминесценции одиночных квантовых точек, представляют значительный научный интерес, определяют высокую актуальность, фундаментальную и практическую значимость диссертационного исследования Подшивайлова Э.А.

Цель диссертационной работы была определена автором как построение адекватных количественных и качественных теоретических моделей долговременных изменений параметров люминесценции в одиночных полупроводниковых нанокристаллах, описывающих наблюдаемые экспериментальные данные. Для достижения поставленной цели автором решался комплекс задач с применением совокупности расчетно-теоретических методов, включая методы математической статистики, такие как метод максимального правдоподобия, расчет корреляционной функции случайного сигнала, оценка спектральной плотности мощности и др. Для теоретического описания эффектов мерцания люминесценции и спектральной диффузии автором использовались методы статистической физики и теории случайных процессов.

Диссертация состоит из введения, шести глав основной части, основных результатов и выводов, списка условных обозначений и сокращений, списка литературы из 170 наименований и 3 приложений. Общий объем работы составляет 125 страниц, иллюстрируется 54 рисунками.

Во введении представлены обоснование актуальности темы диссертационного исследования и анализ степени ее разработанности, сформулированы цель и задачи работы, методология и методы исследования, научная новизна и практическая значимость работы, приведены обоснование достоверности полученных результатов и сведения об апробации результатов, выдвинуты положения, выносимые на защиту, сформулирован личный вклад соискателя.

В первой главе представлен литературный обзор, посвященный рассмотрению вопросов и проблем, определяющих совокупность задач диссертационной работы. Особое внимание уделено процессам спектральной диффузии и долговременным изменениям интенсивности люминесценции одиночных излучателей. Так, на примере одиночных молекул, помещенных в твердотельные матрицы, рассмотрены примеры наблюдаемых в экспериментах зависимостей положения пика спектров возбуждения от времени. Представлен анализ теоретических моделей, описывающих явление спектральной диффузии. В частности, проанализирован механизм спектральной диффузии, основанный на квантово-ограниченном эффекте Штарка. Показано, что данный механизм не способен в полной мере адекватно описывать результаты целого ряда последних экспериментов. Приведены результаты экспериментов по регистрации сигнала мерцания люминесценции одиночных коллоидных квантовых точек. Проанализированы известные механизмы мерцания и модели, применимые в рамках этих механизмов. Показано, что существующие модели не позволяют описывать долговременные изменения параметров люминесценции на количественном уровне. Систематизация автором работы данных, полученных различными научными группами, убедительно подчеркивает актуальность диссертационного исследования и востребованность его результатов.

Вторая глава посвящена рассмотрению экспериментальных и теоретических методов, используемых в диссертационной работе. Приводится схематическое описание типичной экспериментальной установки для время-коррелированного счета одиночных фотонов, указываются статистические зависимости, извлекаемые из стандартных экспериментов. Рассматриваются методы оценки спектральной плотности мощности на основе модифицированных методов Уэлча и Блэкмана-Туки. Описывается алгоритм построения двумерных распределений вида время жизни – интенсивность, позволяющего рассматривать корреляции между короткой и задержанной компонентами люминесценции. В этой связи, необходимо отметить обдуманный выбор автором теоретических методов и подходов, направленных на решение сформулированных в работе задач.

В третьей главе представлены результаты исследований явления спектральной диффузии одиночных коллоидных квантовых точек CdSe/ZnS (ядро/оболочка). Показано, что спектры люминесценции хорошо аппроксимируются гауссовой формой линии. Для описания наблюдаемой корреляции между величиной сдвига спектра и изменением ширины линии автором предложена феноменологическая модель, основанная на медленных флуктуациях электрон-фононного взаимодействия в одиночных коллоидных квантовых точках. Модель предсказывает линейную корреляцию между квадратом ширины линии и положением максимума спектра как при фиксированной комнатной температуре, так и при изменении температуры. Дополнительно рассчитанная в работе

усредненная функция квадратичного смещения положения спектра хорошо согласуется с литературными данными для спектральной диффузии одиночных квантовых точек при криогенных температурах. Это позволило автору сделать вывод о том, что спектральная диффузия должна описываться переключением ансамбля двухуровневых систем.

Четвертая глава диссертации посвящена явлению мерцания люминесценции одиночных коллоидных квантовых точек CdSeS/ZnS (ядро/оболочка). На основе анализа экспериментальных данных по мерцанию люминесценции одиночных коллоидных полупроводниковых квантовых точек CdSeS/ZnS автором работы предложен метод оценки спектральной плотности мощности, основанный на преобразовании Фурье от корреляционной функции сигнала мерцания, позволяющий наблюдать процесс мерцания в широком диапазоне частот (5-6 порядков). Предложена модель мерцания люминесценции, основанная на гипотезе о медленных флуктуациях параметра электрон-фононного взаимодействия. В данной модели долговременные изменения параметра электрон-фононного взаимодействия описываются переключением ансамбля двухуровневых систем с большим диапазоном времен переключений. Предложенная модель позволяет оценить количественно все наблюдаемые статистические зависимости явления мерцания люминесценции в одиночных коллоидных квантовых точках, а именно распределение фотонов, спектральную плотность мощности и двумерные распределения вида время жизни люминесценции – интенсивность. По мнению автора, предложенная модель может быть применена к более широкому набору наносистем, включая другие типы коллоидных КТ, наностержней и нанопроволок, а также квантовые точки и нанокристаллы со структурой перовскита.

Пятая глава посвящена мерцанию люминесценции и задержанной люминесценции для одиночных нанокристаллов CsPbBr₃. Для анализа быстрой и задержанной компонент люминесценции автором был предложен новый метод оценки двумерных распределений вида время жизни – интенсивность для обеих компонент. Разработанные методы обработки экспериментальных данных выявили корреляцию между компонентами быстрой и задержанной люминесценции, ранее не наблюдавшуюся для данного типа нанокристаллов. Предложена модель мерцания люминесценции, основанная на коррелированных долговременных флуктуациях параметра электрон-фононного взаимодействия для процессов захвата носителя заряда в глубокую ловушку из возбужденного состояния одиночного нанокристалла и из мелкой ловушки. В результате аппроксимации экспериментальных зависимостей кривых затухания люминесценции автором получена оценка параметров кинетики рекомбинации носителей заряда, в том числе разницы энергии между возбужденным состоянием и состоянием мелкой ловушки. Модель позволила автору количественно описать спектральную плотность мощности, распределение фотонов, двумерные распределения вида время жизни – интенсивность, а также интегральную по траектории кривую затухания люминесценции. Разработанная модель позволяет предсказывать экспериментальные результаты и имеет общий механизм с моделями, предложенными ранее, что, по мнению автора, создает предпосылки для создания в будущем объединенной модели мерцания люминесценции, задержанной люминесценции и спектральной диффузии в рамках единого механизма, основанного на медленных флуктуациях электрон-фононного взаимодействия.

Шестая глава посвящена рассмотрению теоретической модели полностью оптического переключения люминесценции нано- и микрокристаллов со структурой перовскита с избытком свинца. Для описания наблюдаемого в экспериментах явления, автором предложена качественная модель полностью оптического переключения люминесценции одиночных микрокристаллов перовскита с избытком свинца. Модель совмещает взаимосвязанные механизм быстрой кинетики рекомбинации носителей заряда и механизм медленной динамики глубоких ловушек. Динамика глубоких ловушек связана с фотоиндуцированной активацией дефектов и их дезактивацией при взаимодействии с носителями заряда. Для микрокристаллов перовскита с избытком свинца модель качественно воспроизводит наблюдаемые ключевые зависимости явления полностью оптического переключения. В случае субмикронных нанокристаллов модель предсказывает форму кривой переключения, которую можно проверить экспериментально в рамках приближения быстрой диффузии. По мнению автора, модель может лечь в основу теоретических исследований схожих явлений, связанных с нестабильностью структуры перовскитных кристаллов.

В заключении сформулированы основные научные результаты и выводы диссертационной работы.

В рамках диссертационного исследования автор получил целый ряд интересных **научных результатов**, значительная часть которых получена **впервые**:

1. Для спектральной диффузии спектров люминесценции одиночных коллоидных квантовых точек впервые предложена теоретическая модель, не связанная с механизмом квантово-ограниченного эффекта Штарка. Проведена количественная аппроксимация зависимости ширины линии излучения от положения пика спектра, наблюдаемой в процессе спектральной диффузии для одной квантовой точки при различных температурах. Предложенный метод позволил определить энергию запрещенной зоны одиночной квантовой точки без вклада электрон-фононного взаимодействия.

2. Для мерцания люминесценции одиночных полупроводниковых квантовых точек впервые предложена теоретическая модель, позволяющая одновременно количественно аппроксимировать функцию распределения фотонов, спектральную плотность мощности и двумерное распределение вида время жизни – интенсивность излучения. Предложен усовершенствованный метод оценки спектральной плотности мощности, позволяющий наблюдать динамику мерцания в большом диапазоне частот, составляющем 5-6 порядков по частоте.

3. Для мерцания люминесценции и задержанной люминесценции одиночных нанокристаллов со структурой перовскита предложен новый подход к построению двумерных распределений быстрой и задержанной компонент люминесценции. Впервые обнаружена корреляция между характерными временами затухания и интенсивностями короткой и задержанной компонент люминесценции. Предложенная теоретическая модель количественно описывает функцию распределения фотонов, спектральную плотность мощности, предложенные двумерные распределения компонент люминесценции и интегральную кривую затухания люминесценции.

Совокупность полученных в рамках диссертационного исследования научных результатов определяют высокую **теоретическую значимость** работы. В частности,

разработаны качественно новые методы анализа и обработки экспериментальных данных, полученных в экспериментах по время-коррелированному счету одиночных фотонов. Предложенный метод оценки спектральной плотности мощности позволяет анализировать динамику мерцания люминесценции в широком диапазоне времен – от микросекунд до часов. Усовершенствованный метод построения двумерных распределений вида время жизни – интенсивность для быстрой и задержанной компонент люминесценции позволяет проводить тщательный анализ явления мерцания задержанной люминесценции. Предложенные методы позволяют проводить анализ для большого числа систем, претерпевающих долговременные флуктуации фотофизического отклика. В работе последовательно предложены модели спектральной диффузии, мерцания люминесценции и мерцания задержанной люминесценции для одиночных полупроводниковых квантовых точек и нанокристаллов. Все модели основаны на общем механизме медленных флуктуаций параметра электрон-фононного взаимодействия.

В работе предложен ряд методов и апробирована совокупность моделей, определяющих **практическую значимость** диссертационного исследования. Предложенные модели значительно расширяют понимание о микроскопических причинах нестабильности фотофизического отклика в изучаемых системах, что в дальнейшем позволит подбирать новые стратегии синтеза нанокристаллов для подавления эффектов мерцания люминесценции и спектральной диффузии, что значительно ускорит появление полезных устройств на основе полупроводниковых нанокристаллов. Представленная в работе модель полностью оптического переключения люминесценции одиночных микрокристаллов перовскитов с избытком свинца является первой в своем роде для этих систем. Предложенные механизмы образования и разрушения глубоких ловушечных состояний внутри запрещенной зоны могут послужить отправной точкой к созданию моделей, учитывающих влияние долговременных флуктуаций концентрации дефектов для множества других явлений. Появление подобных моделей позволит подобрать оптимальные стратегии синтеза перовскитных кристаллов, а также создания полезных устройств на их основе.

Достоверность и обоснованность полученных научных результатов выводов и рекомендаций диссертационного исследования сомнений не вызывает. Они обеспечены применением современных теоретических подходов и методов статистической обработки данных, а также высокой степенью воспроизводимости результатов экспериментов. Полученные теоретические результаты находятся в согласии с общепринятыми теоретическими моделями и механизмами, а также ранее опубликованными в литературе данными.

Обоснованность основных научных положений, результатов и выводов диссертации определяется большим объемом проведенных теоретических исследований, качественной проработкой и анализом полученных данных. Научные положения и выводы, представленные в диссертации, четко аргументированы, строго обоснованы.

Результаты, полученные в работе, достаточно широко были представлены на различных международных и всероссийских научных конференциях. Основные результаты диссертационного исследования, выполненного автором, хорошо систематизированы. По материалам диссертационной работы опубликовано пять

научных статей в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus и РИНЦ.

Все изложенное позволяет сделать заключение о достоверности положений, выносимых на защиту.

Положительно оценивая диссертацию Подшивайлова Э.А. в целом, полученные новые научные результаты, их обоснованность и достоверность, необходимо отметить следующие дискуссионные положения, недостатки и замечания.

1. Общепринято считать, что реализация метода время-коррелированного счета одиночных фотонов (time-correlated single photon counting TCSPC) основана на детектировании одиночных фотонов, излучаемых центрами свечения при возбуждении периодическими импульсами света (как правило, длительностью порядка нескольких десятков пикосекунд), фиксации интервалов времени между возбуждением квантовой системы и регистрацией испущенных фотонов, и последующей реконструкции кривой затухания люминесценции. В работе [137], на которую ссылается автор диссертации, представлена схема эксперимента с непрерывным лазерным источником возбуждения люминесценции. Поэтому, называть экспериментальную установку, представленную на рис. 10, «Типичная схема эксперимента по время-коррелированному счету одиночных фотонов», по моему мнению, некорректно. На рисунке представлена схема устройства, позволяющего реализовать регистрацию корреляционных функций по методу Хэнбери Брауна и Твисса (интерферометр интенсивности).

2. В работе для получения двумерных распределений вида время жизни флуоресценции – интенсивность (FLID) диапазон интенсивностей фотолюминесценции (число отсчетов фотонов на бин) разделялся на уровни. Количество уровней зависело от максимальной интенсивности фотолюминесценции. Обычно один уровень имел ширину от двух до трех фотонов на бин. Зарегистрированные фотоны, соответствующие каждому уровню, затем делились на группы, содержащие 1000 фотонов каждая. Набор времен задержки фотонов каждой группы в дальнейшем использовался для расчета кривой затухания фотолюминесценции.

Практика работы нашего научного коллектива на лазерном сканирующем конфокальном люминесцентном микроскопе MicroTime 200, реализующего время-коррелированный счет фотонов, показывает, что для достижения величины погрешности измерения времени затухания люминесценции порядка пяти процентов необходимое число зарегистрированных фотонов должно быть не менее $100-150 \cdot 10^3$. Наблюдаемый на двумерном распределении вида время жизни – интенсивность (рис. 16) большой разброс величин времен затухания, по всей видимости, обусловлен малым числом фотонов в каждой группе.

3. На стр. 25 анализируются экспериментальные данные о кинетике люминесценции, в которой регистрировались два временных компонента, кратковременный и длительный. При этом люминесценция, ассоциированная с длительным компонентом, называется задержанной (замедленной). Вместе с тем, из дальнейшего описания следует, что механизм испускания длительного компонента ещё не установлен. Без знания конкретного механизма формирования длительного компонента его нельзя отнести к категории задержанной люминесценции, в соответствии с критериями, установленными

IUPAC (см. «Delayed Luminescence» in IUPAC Compendium of Chemical Terminology, 3rd ed. International Union of Pure and Applied Chemistry; 2006, а также «Measurements of the kinetics of slowly decaying luminescence excited by vacuum and deep ultraviolet radiation» <https://doi.org/10.1016/j.sna.2025.117081>).

4. В заключении главы 3, посвященной описанию модели мерцания люминесценции одиночных квантовых точек, автор подчеркивает, что предложенная модель демонстрирует высокую эффективность в количественном описании свойств мерцания одиночных квантовых точек, а именно в синхронном воспроизведении функции распределения фотонов, спектральной плотности мощности и двумерных распределений время жизни – интенсивность. Данное утверждение требует дополнительных пояснений с учетом того, что результаты аппроксимации для двух конкретных квантовых точек, представленных на рисунке 19, показывают, что свойства мерцания этих квантовых точек сильно различаются друг от друга. Числовые значения параметров аппроксимации, представленные в работе, также имеют существенные отличия. При этом в тексте диссертации отсутствует упоминание о каких-либо критериях или показателях, позволяющих оценить эффективность предложенной модели.

5. Несмотря на то, что диссертация написана хорошим, грамотным языком, в тексте диссертации встречаются неточности и опечатки, например, в подписи к рис. 30.

Указанные выше замечания являются частными, носят рекомендательный характер и не влияют на общую положительную оценку работы.

Диссертация Подшивайлова Эдуарда Андреевича на тему «Теоретические модели долговременных изменений параметров люминесценции в одиночных полупроводниковых квантовых точках и нанокристаллах», представленная на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, является законченной научно-квалификационной работой, выполненной на высоком уровне. Достижение поставленной в диссертационном исследовании цели сопряжено с решением целого комплекса задач, имеющих фундаментальное и прикладное значение.

Автореферат диссертации Подшивайлова Э.А. полностью соответствует тексту диссертации, отражает ее основное содержание, имеет логически грамотное построение и последовательность изложения результатов исследования.

Диссертация и автореферат соответствуют пунктам Паспорта специальности 1.3.17 - Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества:

П. 1. Молекулярная, энергетическая, химическая и спиновая динамика элементарных процессов, физика и физические теории химических реакций и экспериментальные методы исследования химической структуры и динамики химических превращений;

П. 2. Структура и свойства ван-дер-ваальсовых молекул, комплексов, ритберговских молекул, кластеров, ассоциатов, пленок, адсорбционных слоев, интеркалятов, межфазных границ, мицелл, дефектов; структура и свойства кристаллов, аморфных тел, жидкостей.

Диссертационная работа «Теоретические модели долговременных изменений параметров люминесценции в одиночных полупроводниковых квантовых точках и нанокристаллах» соответствует требованиям «Положения о присуждении ученых

степеней». утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Подшивайлов Эдуард Андреевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 - Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Официальный оппонент:

Руководитель Иркутского филиала Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института лазерной физики
Сибирского отделения Российской академии наук

664033, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 130А;

630090, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, д. 15Б;

8 (3952) 51-14-38; ibchief@ilph.irk.ru; [https:// http://laser-physics.ru/](https://http://laser-physics.ru/)

Доктор физико-математических наук, 01.04.07 – Физика конденсированного состояния
Доцент по специальности «Физика конденсированного состояния»

Дресвянский Владимир Петрович

01.12.2025 г.

Подпись В.П. Дресвянского удостоверяю:

Ученый секретарь Иркутского филиала
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института лазерной физики Сибирского отделения
Российской академии наук
кандидат физико-математических наук



А.В. Кузнецов