

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию

Подшивайлова Эдуарда Андреевича

на тему «Теоретические модели долговременных изменений параметров люминесценции в одиночных полупроводниковых квантовых точках и нанокристаллах» на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 - химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

В настоящее время полупроводниковые нанокристаллы и квантовые точки (КТ) находят широкое поле приложений в области оптоэлектроники, фотовольтаики, биологии и медицины, нанофотоники и квантовых технологий. Различные методы синтеза или выращивания полупроводниковых КТ - эпитаксиальные (формирование квантовых точек в низкоразмерных полупроводниковых гетероструктурах) и химические (коллоидный синтез в растворе) - приводят к отличиям их свойств и специфике применений. Коллоидные КТ или нанокристаллы, синтезированные в стекле и в жидкой среде, были исторически первыми. Важность их открытия и синтеза была отмечена Нобелевской премией по химии в 2023 году. Именно при ранних исследованиях одиночных коллоидных КТ были обнаружены явления спектральной диффузии и мерцания, которые могут быть как полезными в определенного рода приложениях, так и паразитными. Исследованиям механизмов мерцания и способам контроля этих явлений было посвящено много работ, однако всей полноты картины до сих пор нет. Недавно подобные явления были обнаружены и в перспективных для многих приложений нано- и микрокристаллах перовскитов. Таким образом, **актуальность темы исследований** не вызывает сомнений. В работе построены новые теоретические модели и проведено моделирование экспериментальных данных, полученных коллегами автора. При этом **получены новые интересные результаты**, важные для развития данной области.

Диссертация состоит из **введения, шести глав, основных результатов и выводов, списка сокращений, списка используемой литературы из 170 наименований и 3 приложений**. Во введении обоснована актуальность исследований и степень разработанности темы исследований в литературе, сформулированы цели и задачи исследований, а также положения, выносимые на защиту. В **первой главе** приведен обзор литературы, посвященной исследованиям явления спектральной диффузии одиночных излучателей – молекул и одиночных коллоидных КТ (первый раздел), а также исследованиям явления мерцания одиночных КТ (второй раздел). Во

второй главе рассмотрены методы исследования и обработки результатов измерений спектроскопии одиночных квантовых точек.

Главы 3, 4, 5 и 6 относятся к оригинальной части диссертации и содержат новые результаты, полученные автором. Главы 3 и 4 посвящены моделированию явлений спектральной диффузии и мерцания одиночных коллоидных КТ типа CdSe/ZnS и CdSeS/ZnS, соответственно. В основе моделей обоих явлений, спектральной диффузии (глава 3) и мерцания (глава 4) лежит общая гипотеза о медленно флуктуирующем параметре электрон-фононного взаимодействия. Флуктуации параметра электрон-фононного взаимодействия, в свою очередь, описываются переключением некоторого ансамбля двухуровневых систем с широким распределением времен переключений. Показана возможность успешного количественного описания набора экспериментальных данных с помощью предложенных моделей, а именно корреляции между положением пика спектра люминесценции и квадратом ширины линии для квантовых точек CdSe/ZnS и функцию распределения фотонов траектории мерцания люминесценции, спектральную плотность мощности, а также двумерные распределения вида время жизни – интенсивность для КТ CdSeS/ZnS.

Главы 5 и 6 посвящены построению моделей и описанию экспериментальных данных для нано и микрокристаллов перовскитов CsPbBr₃, активно исследуемым в настоящее время. В пятой главе обнаружены корреляции между мерцанием быстрой и задержанной люминесценции в нанокристаллах, разработана методика их описания и теоретическая модель для их объяснения. Как в случае рассмотренных в предыдущих главах моделей для КТ A₂B₆, используется гипотеза о медленно флуктуирующем параметре электрон-фононного взаимодействия. При этом модель успешно предсказывает наблюдавшиеся корреляции, а результаты численного моделирования хорошо описывают экспериментальные данные. Это позволяет, в том числе, определить важные параметры модели, например, разницу энергий между мелкими и глубокими ловушечными уровнями.

В шестой главе предложено новое объяснение недавно наблюдавшемуся интересному явлению полностью оптического переключения микрокристаллов перовскитов с избытком свинца. Переключение происходит при взаимодействии контрольного света с глубокими ловушками в запрещенной зоне. На основе разработанной автором модели в предельных случаях получены аналитические решения, что позволяет анализ возможных сценариев для более широкого круга объектов. Проведенное численное моделирование позволяет качественное объяснение основных экспериментальных результатов. В работе обсуждается микроскопическая природа

ловушек, физические механизмы их образования и разрушения, предлагаются дальнейшие экспериментальные исследования, которые должны помочь их определению.

Таким образом, в диссертации предложен ряд связанных между собой теоретических моделей и получены новые интерпретации экспериментальных наблюдений. Результаты моделирования хорошо описывают экспериментальные данные, что несомненно является **сильной стороной** диссертации. Другой **сильной стороной** является попытка описания ряда явлений на основе общей физической гипотезы. Сделанные на основании полученных результатов выводы значительно расширяют понимание свойств одиночных КТ, что создает основу для их дальнейшей оптимизации в зависимости от целевых применений. Это обуславливает важное **прикладное значение** проведенных в диссертации исследований.

По содержанию диссертации можно сделать следующие замечания:

1. В Главе 3 предложена модель для спектральной диффузии одиночных коллоидных полупроводниковых квантовых точек CdSe/ZnS. Показано, что предложенная модель позволяет описать наблюдаемые в эксперименте корреляции между положением пика спектра люминесценции E_0 и квадратом ширины линии как при комнатной температуре, так и при варьировании температуры в предположении, что параметр модели E_0 зависит от температуры. Этот параметр назван «чистой» шириной запрещенной зоны, не связанной с электрон-фононным взаимодействием. При этом из теоретической формулы (46) и из обработки экспериментальных данных по формуле (32) (в которой E_0 ассоциирован с ϵ_X) следует, что все наблюдаемые пики фотолюминесценции одиночной КТ находятся ниже по энергии, чем энергия E_0 , и их ширина тем больше, чем больше отстройка. В случае совпадения пика ФЛ с энергией E_0 теория, по-видимому, предсказывает его форму в виде дельта-функции.

При этом не понятно, что именно учтено в энергии E_0 , включает ли она в себя энергии размерного квантования электрона и дырки в КТ данного размера и энергию их кулоновского взаимодействия (в том числе, его спин-зависимой части, т.е. так называемого обменного взаимодействия)? Известно, что уширение линии ФЛ одиночной КТ может быть связано не только с электрон-фононным взаимодействием, но и с расщеплениями тонкой энергетической структуры экситона, обусловленный обменным взаимодействием и анизотропными расщеплениями. Равновесная заселенность уровней тонкой структуры зависит от температуры. Каким образом данные факты учтены в предложенной теоретической модели?

2. Приложима ли развитая модель спектральной диффузии к КТ другого типа? Например, наблюдалась ли спектральная диффузия и описывается ли она такой же моделью в КТ без полупроводниковой оболочки или в структурах ядро/оболочка с общим атомом на интерфейсе? Может ли быть основным механизмом электрон-фононного взаимодействия, параметры которого должны перестраиваться в предложенной модели, взаимодействие с интерфейсными фононами, которые в случае структур без общего атома на интерфейсе, таких как CdSe/ZnS, могут отвечать также за флуктуации электрической поляризации на интерфейсе?
3. В Главе 4 для мерцания люминесценции одиночных коллоидных полупроводниковых квантовых точек CdSeS/ZnS предложена модель, которая как и модель спектральной диффузии основана на гипотезе о медленно изменяющемся параметре электрон-фононного взаимодействия. Результаты работы были бы значительно сильнее, если было бы продемонстрировано не только успешное приложение рассмотренной модели к набору экспериментальных данных, но и ее предсказательные возможности, в том числе для взаимосвязанных явлений. Например, имеет ли место в ансамбле КТ CdSeS/ZnS явление спектральной диффузии и предсказывается ли оно теоретически на основе параметров, описывающих их мерцание? Будет ли иметь место явление деградации фотолюминесценции при постоянном возбуждении ансамбля таких КТ и каким законом оно будет описываться?
4. При описании экспериментальных данных по наблюдению корреляции между мерцанием быстрой и задержанной люминесценции в одиночных нанокристаллах в CsPbBr₃ с характерными размерами 11-12 нм (Глава 5) не указано, при какой температуре проводились измерения, есть ли зависимость обнаруженных корреляций от температуры и как ее учитывает построенная теоретическая модель. Известно, что энергия связи экситона в CsPbBr₃ порядка 30 мэВ, а радиус экситона меньше или порядка размера КТ. Возможна ли локализация экситона как целого на ловушке с последующей рекомбинацией? Может ли наблюдавшийся экспериментально второй пик фотолюминесценции соответствовать такому процессу?

Сделанные замечания не снижают общей положительной оценки работы в целом. Диссертация Э.А. Подшивайлова представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой развиты теоретические модели, важные для понимания механизмов спектральной диффузии, мерцания и задержанной фотолюминесценции в одиночных квантовых точках, в том числе в актуальных в

настоящее время нано- и микрокристаллах перовскитов, изучено новое явление полностью оптического переключения люминесценции.

Достоверность и обоснованность результатов определяется, корректной постановкой задач и выбором адекватных методов для их решения, а также согласием результатов численного моделирования с экспериментальными данными. Основные результаты диссертации опубликованы в 5 статьях в международных научных журналах, доложены на 5 ведущих международных и российских научных конференциях. Автореферат правильно передает содержание диссертации.

Считаю,* что диссертационная работа Подшивайлова Эдуарда Андреевича «Теоретические модели долговременных изменений параметров люминесценции в одиночных полупроводниковых квантовых точках и нанокристаллах» отвечает всем требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 - химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества, а ее автор Подшивайлов Эдуард Андреевич заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата физико-математических наук.

Официальный оппонент:

доктор физико-математических наук,
профессор РАН,
главный научный сотрудник лаборатории
спиновых и оптических явлений в полупроводниках,
ФГБУН ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН

Родина Анна Валерьевна



17.11.2025

Подпись Родиной А.В. удостоверяю

Ученый секретарь ФТИ им. А.Ф. Иоффе

к.ф.-м.н.



М.И. Патров

Контактные данные:

тел.: 7(921)6501352, e-mail: anna.rodina@mail.ioffe.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация: 01.04.10 – Физика полупроводников

Адрес места работы: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук (ФТИ им. А.Ф.
Иоффе), Россия, 194021, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26

Тел.: +7 (812) 297-2245, Факс: +7 (812) 297-1017

Электронная почта: post@mail.ioffe.ru