

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

доктора химических наук Бричкина Сергея Борисовича 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»

Полупроводниковые коллоидные квантовые точки (КТ), обладающие уникальными спектрально-люминесцентными характеристиками, в настоящее время вызывают большой интерес исследователей, так как они являются перспективными элементами для новых материалов и приборов, используемых в различных областях. Между тем, токсичность КТ, содержащих ионы Cd, Pb, Hg, Se, Te, для которых достигнуты высокие результаты, ограничивает их широкое практическое применение. Поэтому в последнее время повышенное внимание привлекают экологически значительно более безопасные КТ полупроводников $A^{III}B^V$ и, особенно, InP. По своим спектральным характеристикам КТ InP сходны с хорошо изученными КТ CdSe и потенциально могут заменить их во многих случаях, особенно учитывая, что они обладают более выраженным размерным эффектом, благодаря узкой запрещенной зоне и большому Боровскому радиусу экситона. Привлекательность КТ InP обусловлена также более высокой прочностью ковалентной связи по сравнению с ионной связью в полупроводниках $A^{II}B^{VI}$, которая улучшает их фотостабильность и снижает их токсичность из-за более высокой устойчивости при использовании в активных биологических средах. Однако высокая прочность связи в InP осложняет получение монодисперсных КТ из-за трудностей, связанных с разделением стадий зарождения и роста наночастиц, а также приводит к формированию на поверхности КТ большого количества поверхностных дефектов и, соответственно, очень низкой эффективности люминесценции получаемых КТ ($\varphi \leq 1\%$). Поэтому, разработка методов синтеза КТ InP, позволяющих управлять их спектрально-люминесцентными характеристиками, повысить эффективность их люминесценции и стабильность, является в настоящее время чрезвычайно важной задачей, так как их свойства в значительной степени определяются качеством самих наночастиц, их размером, дисперсией размеров и структурой. Основные направления исследований, широко проводимых во всем мире, для решения этих задач, связаны с поиском новых эффективных прекурсоров, оптимизацией условий синтеза, изучением влияния примесей и роли структурных факторов, в том числе – состава, строения и толщины полупроводниковой оболочки, наращиваемой на InP-ядрах, существенно повышающей эффективность люминесценции получаемых таким образом КТ ядро@оболочка.

Диссертационная работа Мордвиновой Натальи Евгеньевны «Коллоидные квантовые точки фосфида индия, легированные цинком» посвящена исследованию спектрально-люминесцентных свойств КТ InP, получаемых с использованием

сравнительно мало изученного прекурсора фосфора – газа фосфина, исследованию возможностей допирования таких КТ ионами цинка, а также закономерностей формирования ZnX-оболочек (X=S, Se, S/Se) на InP-ядрах и влияния этих факторов на конечные спектральные характеристики наночастиц. Поэтому **актуальность** выполненной работы не вызывает никаких сомнений.

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 рисунков-приложений. Материалы диссертации изложены в 10 печатных работах, из которых 3 - статьи в научных журналах, входящих в список ВАК, и 7 – тезисы докладов на российских и международных конференциях. Основные положения диссертации полностью представлены в опубликованных работах.

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, сформулирована цель и обоснован выбор объекта исследований, обозначены основные методы исследования, показана научная новизна и значимость работы.

Во второй главе – литературном обзоре, проведен подробный анализ большого количества публикаций, касающихся квантово-размерных эффектов, оптических свойств КТ и жидкофазных методов их синтеза. Рассмотрены условия получения КТ с узким распределением по размерам, принципы стабилизации коллоидных наночастиц и особенности синтеза КТ полупроводников A^{III}B^V. Отдельное внимание уделено пост-синтетической обработке получаемых КТ, куда входят размерно-селективное осаждение, фотохимическое травление, наращивание полупроводниковой оболочки и легирование. На основе анализа литературы сформулированы основные задачи и направления исследований, обоснован выбор изучаемых объектов и подходы, применяемые для достижения поставленных целей.

В экспериментальной части описаны использованные в работе реагенты, методы и условия синтеза нелегированных и легированных цинком КТ InP, способы наращивания ZnX-оболочек и метод определения квантового выхода люминесценции полученных КТ. Важное место отведено процессам очистки образцов от непрореагировавших прекурсоров и продуктов реакции, включая методику многократного переосаждения полярными осадителями и электрофорез, при этом четко обозначены достоинства и недостатки обоих методов. Отдельное внимание уделено фотоожигу КТ в растворах HF и условиям его проведения. В этом разделе также представлен широкий спектр экспериментальных методик, использованных для диагностики полученных образцов, включая стационарную люминесцентную и абсорбционную спектроскопию, время-разрешенную люминесцентную спектроскопию, ИК-спектроскопию, рентгенофазовый и рентгенофлуоресцентный анализ, масс-спектрометрию с индуктивно-связанной плазмой, просвечивающую электронную микроскопию, просвечивающую электронную микроскопию высокого разрешения, темнопольную просвечивающую растровую

электронную микроскопию, EDX-картирование. Подробно рассказано о способах приготовления образцов для каждой из использованных методик.

В главе 4 - **Результаты и обсуждение**, приведено детальное рассмотрение и обсуждение результатов по влиянию параметров синтеза на свойства нелегированных КТ InP и определены оптимальные условия синтеза легированных КТ In(Zn)P. Отмечается, что в спектрах поглощения полученных КТ нет ярко-выраженной первой экситонной полосы, что свидетельствует о достаточно широком распределении частиц по размерам. Это подтверждается также большой шириной полос люминесценции и данными просвечивающей электронной микроскопии. С ростом температуры синтеза полидисперсность частиц увеличивается. Показано, что сразу после синтеза квантовый выход люминесценции КТ InP очень мал ($<0.5\%$), при этом, в спектре люминесценции, наряду с полосой зон-зонной люминесценции (в области 600 нм), присутствует широкая полоса ловушечной люминесценции (700-900 нм). Пост-синтетическое травление КТ в растворах HF позволяет заметно увеличить эффективность люминесценции. Максимального значения в 20% она достигает при одновременном воздействии HF и облучении светом ксеноновой лампы, при этом скорость процесса такой активации люминесценции значительно возрастает по сравнению с действием HF в темноте. Установлено, что травление в растворах HF приводит к плавному сдвигу полос люминесценции и поглощения в коротковолновую область спектра, что свидетельствует о постепенном растворении наночастиц. Этот эффект был далее использован для анализа распределения ионов цинка в легированных КТ In(Zn)P вдоль их радиуса.

В следующем разделе представлены данные по синтезу легированных КТ In(Zn)P. Показано, что при добавлении цинка в реакционную среду получают КТ, у которых с увеличением количества добавленного цинка наблюдается смещение максимумов экситонных полос поглощения и полос люминесценции в коротковолновую область, а также заметно (до 7-12%) увеличивается интенсивность люминесценции в сравнении с нелегированными КТ InP. Кроме того, установлено, что введение атомов цинка в структуру КТ приводит к появлению примесных уровней, в результате чего в спектрах люминесценции обнаружена плохо различимая полоса, максимум которой смещен на 0.2 эВ в красную область спектра относительно максимума экситонной полосы. В спектрах люминесценции, записанных при низкой температуре (77 К), ее удастся различить более отчетливо. Также показано, что кинетика спада люминесценции в этой полосе имеет значительно большие времена по сравнению с временами спада зон-зонной люминесценции. Убедительным подтверждением наличия примесных атомов цинка в составе КТ является установление радиального распределения примеси путем послойного травления в растворе HF и измерения концентрации цинка после каждого этапа травления. При этом установлено, что содержание цинка постепенно уменьшается по мере удаления от поверхности КТ.

В последнем разделе этой главы представлены результаты по наращиванию оболочек ZnX (X=Se, S) на InP и In(Zn)P-ядрах. Формирование оболочек на InP-ядрах проводили с использованием техники SILAR, а на In(Zn)P-ядрах – путем добавления в реакционную среду прекурсора, содержащего халькоген (TOPSe или TOPS).

В результате покрытия КТ оболочками наблюдается существенное увеличение интенсивности люминесценции, но положение и форма полос излучения не изменяются. Квантовый выход люминесценции КТ InP, покрытых оболочками по методу SILAR, достигал 4% и увеличивался в процессе выдерживания при 300 С, но значительно большее влияние оказывало увеличение содержания стабилизатора – триоктилфосфина (TOP). В оптимальных условиях эффективность люминесценции достигала 12%. При этом отмечается, что она оказалась нестабильной и уменьшалась со временем, показывая, что в этом случае не происходит формирования сплошной кристаллической оболочки более широкозонного полупроводника на поверхности КТ. Отсюда автор заключает, что техника SILAR не подходит для наращивания ZnX-оболочек на КТ InP, полученных в синтезе с использованием фосфина.

В случае наращивания оболочек на легированных In(Zn)P-ядрах, напротив, образуются КТ In(Zn)P@ZnX, имеющие стабильные спектральные свойства, их интенсивность люминесценции не изменяется со временем, а квантовый выход люминесценции в оптимальных условиях достигает 48% и не зависит от количества TOP в синтезе. На основании данных, полученных разными экспериментальными методиками, автор приходит к заключению, что наращивание оболочки ZnX на легированных КТ In(Zn)P, полученных в процессе синтеза с использованием фосфина, проходит через стадию формирования переходного слоя, за счет чего полученные КТ отличаются стабильностью и высокой интенсивностью люминесценции.

В разделе **Выводы**, представлены краткие формулировки полученных в диссертации результатов. Выводы, сделанные автором, вполне обоснованы и убедительны, так как базируются на широком наборе экспериментальных результатов, полученных разными методиками, и на глубоком их анализе, свидетельствующем о высоком уровне подготовки.

Тем не менее, при рассмотрении диссертации обнаружены некоторые замечания и недочеты:

1. Литературный обзор написан хорошо, с широким освещением проблем синтеза КТ InP, их пост-синтетической обработки, легирования различными примесями, методами наращивания оболочек и.т.д. Однако, на мой взгляд, незаслуженно мало внимания уделено одному из наиболее перспективных, безопасных и легкодоступных прекурсоров фосфора, известных на сегодняшний день - трис(диметиламино)фосфину. В работе [W.-S. Song, H.-S. Lee, J.C. Lee, D.S. Jang, Y. Choi, M. Choi, H. Yang. Amine-derived synthetic approach to color-tunable InP/ZnS quantum dots with high fluorescent qualities // J. Nanopart. Res. 2013. M.15. P.1750] показано, что использование этого прекурсора позволяет

получать КТ InP с широким диапазоном перестройки размеров, высокими квантовыми выходами люминесценции, практически одинаковыми для разных размеров (51-53%), но главное – с узкой полосой зон-зонной люминесценции - 60 нм. Как установлено в диссертации, применение фосфина дает широкое распределение КТ, и это подтверждается в немногочисленных публикациях, где был использован это прекурсор. Вероятно, применение фосфина, принципиально не позволяет получить более однородные по размеру КТ. Это связано с высокой активностью фосфина. После быстрого процесса зародышеобразования в реакционной смеси практически не остается материала для диффузионно-контролируемого роста, и они растут в условиях остальдовского созревания, что всегда приводит к получению полидисперсных КТ.

2. В обзоре использовано большое количество (129) литературных источников, но только 18 из них относятся к периоду последних пяти лет (2011-2016).

3. В обзоре используются рисунки, взятые из литературных источников, но в подписях к рисункам не всегда указывается, из какого, именно. Порой, даже по тексту не удается понять, к какой из ссылок относится приведенный рисунок.

4. На рис.71 приведена электронная микрофотография образца КТ, по которой строится их распределение по размерам. Вероятно, автор располагает более четкими снимками, так как по приведенной фотографии трудно с разумной точностью определить размеры частиц.

5. Аналогично, на рис.72 трудно разглядеть аморфный слой, покрывающий кристаллическое ядро. Отдельные яркие точки, видимые вблизи наночастиц, автор полагает атомами цинка – «Можно предположить, что более яркие атомы – цинк, поскольку цинк является более тяжелым элементом по сравнению с индием...». Это, конечно, опечатка. Атомная масса цинка - 65,38, атомная масса индия - 114,82. Впрочем, не исключено, что видимые яркие точки, действительно цинк. Просто они хорошо видны на темном фоне.

6. На странице 39: «При всех своих достоинствах указанные классические физические методы синтеза дороги, неудобны, количество получающихся КТ мало, а сами КТ отличаются большой дисперсией среднего размера...». Это не совсем верно. Метод молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) позволяет получать КТ с очень узким распределением. Например, в работе [K.Alchalabi, D.Zimin, G.Kostorz, H.Zogg. Self-Assembled Semiconductor Quantum Dots with Nearly Uniform Sizes // Phys.Rev.Lett., 2003. V.90. №2. P. 026104] сообщается, что методом МЛЭ удалось вырастить пирамидки PbSe на поверхности слоя PbTe, для которых среднее отклонение размеров составляет примерно 2 %, что до сих пор является рекордным результатом.

7. На стр.71: среди использованных реактивов - «фосфин (смесь с аргоном 1:1 марка 1, содержание PH_3 50.4 %). Приведенная характеристика («марка1») не дает информации о чистоте использованного газа. Между тем, возможные примеси могут существенно влиять на результат синтеза столь требовательного объекта, как КТ InP.

8. Не понятно, зачем нужно было выносить 7 рисунков в Приложение. Такое их размещение затрудняет восприятие материала, к которому они относятся.

Сделанные выше замечания не снижают общего положительного впечатления от 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 синтеза коллоидных квантовых точек фосфида индия, легированных цинком, и исследованию влияния легирующей примеси на свойства синтезированных КТ. Цели, поставленные в работе, достигнуты. Текст диссертации написан хорошим понятным языком и оформлен в соответствии с правилами ВАК. Автореферат адекватно отражает содержание диссертации.

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 сомнения, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – «Неорганическая химия».

Официальный оппонент
заведующий отделом нанофотоники ИПХФ РАН,
доктор химических наук

С.Б.Бричкин

10.02.2017

Сергей Борисович Бричкин, доктор химических наук (02.00.04)
ФГБУН Институт проблем химической физики РАН
142432, Московская обл., г.Черноголовка, проспект академика Семенова, 1,
Тел: 8-496-522-19-03
E-mail: brichkin@icp.ac.ru

Ученый секретарь ИПХФ РАН
доктор химических наук



Б.Л. Психа

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	Бричкин Сергей Борисович
Гражданство	РФ
Ученая степень (с указанием с указанием шифра специальности научных работников, по которой защищена кандидатская)	Доктор химических наук 02.00.04 – «Физическая химия»
Место работы:	
Почтовый индекс, адрес, web-сайт, электронный адрес организации	142432, Московская обл., г.Черноголовка, проспект академика Семенова, 1, http://www.icp.ac.ru/ , director@icp.ac.ru
Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук
Должность	ст. научный сотрудник, заведующий отделом нанофотоники
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. Brichkin S.B. Synthesis and properties of colloidal indium phosphide quantum dots // Colloid Journal – 2015 – V. 77 – № 4 – P. 393-403.	
2. Brichkin S.B. , Spirin M.G., Tovstun S.A., Gak V.Y., Mart'yanova E.G., Razumov V.F. Colloidal quantum dots InP@ZnS: Inhomogeneous broadening and distribution of luminescence lifetimes // High Energy Chemistry – 2016 – V. 50 – № 5 – P. 395-399.	
3. Brichkin S.B. , Spirin M.G., Mart'yanova E.G., Kozhukhina D.A., Trepalin V.V., Razumov V.F. Specifics of the spectral and luminescent properties of ensembles of colloidal quantum dots // High Energy Chemistry – 2016 – V. 50 – № 3 – P. 192-195.	

4. **Brichkin S.B.**, Razumov V.F. Colloidal quantum dots: synthesis, properties and applications // Russian Chemical Reviews – 2016 – V. 85 – № 12 – P. 1297-1312.

5. **Brichkin S.B.**, Spirin M.G., Razumov V.F. Influence of gold nanoparticles on nonradiative energy transfer in nanoclusters of colloidal quantum dots InP@ZnS // High Energy Chemistry – 2016 – V. 50 – № 6 – P. 447-452.

Официальный оппонент

д.х.н. Бричкин С.Б.

Верно

Ученый секретарь ИПХФ РАН



д.х.н. Психа Б.Л.

«10» февраль 2017 г.