

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию СМИРНОВА Михаила Сергеевича

«Люминесценция гибридных ассоциатов коллоидных квантовых точек сульфидов металлов с участием локальных уровней дефектов»,
представленную на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук по специальности 1.3.6 - Оптика

Актуальность темы диссертационного исследования.

Представленная диссертационная работа посвящена анализу фундаментальных закономерностей, которые лежат в основе механизмов люминесценции и нелинейно-оптического отклика коллоидных квантовых точек полупроводниковых нестехиометрических соединений с развитой системой локализованных энергетических состояний различной природы. Объектами исследований являются сульфид серебра, цинка и кадмия, а также гибридные ассоциаты с молекулами органических красителей, склонных к сборке в H- и высоко упорядоченные J- агрегаты. К началу диссертационного исследования уже был накоплен массив независимых экспериментальных и теоретических данных по возможностям управления люминесцентными свойствами как коллоидных квантовых точек, так и гибридных ассоциатов на их основе с молекулами органических красителей. Однако, особенности протекания фотоиндуцированных процессов были рассмотрены, главным образом, на примерах нанокристаллов стехиометрических соединений, демонстрирующих экситон-связанные механизмы свечения. Фундаментальная **проблема** участия локализованных состояний в энергетической структуре квантовых точек при формировании механизмов их люминесценции, нелинейно-оптического отклика, а также сама возможность участия локальных уровней в процессах безызлучательного переноса возбуждений или фотопереноса носителей заряда в гибридных ассоциатах различной природы, создаваемых на основе полупроводниковых нанокристаллов и молекул органических красителей, не были в достаточной степени изучены. С учетом вышеизложенного диссертационная работа Смирнова М.С., посвященная установлению закономерностей процессов излучательной релаксации возбуждений в ноль-мерных гибридных материалах со сложной системой донорно-акцепторных уровней и центров захвата носителей заряда, **несомненно является актуальной.**

Общая характеристика диссертации. Материал диссертационной работы представлен в шести главах, содержит введение, заключение и список используемых источников, включающий 456 наименований.

Во введении обоснована актуальность, сформулированы цель и задачи диссертационного исследования, представлены основные защищаемые научные положения.

В первой главе представлен анализ проблемы размерной зависимости люминесценции коллоидных полупроводниковых квантовых точек, описаны методики синтеза образцов и результаты аттестации кристаллической

структуры, размера и дисперсии по размеру нанокристаллов в ансамбле. Проанализированы особенности размерной зависимости спектров поглощения и люминесценции для коллоидных квантовых точек нестехиометрических соединений на примере сульфида серебра, кадмия и сульфида цинка-кадмия. Установлены механизмы рекомбинационной люминесценции нанокристаллов Ag_2S и CdS .

Вторая глава посвящена анализу проблемы распада экситона в коллоидных квантовых точках, обладающих развитой системой локализованных состояний. Представленный анализ литературы показал, что процессы и механизмы релаксации возбуждений детализированы для квантовых точек с учётом тонкой структуры электронных уровней преимущественно для нанокристаллов с высокой степенью совершенства и экситонным режимом люминесценции. Методами фото- и термостимулированной люминесценции показано наличие локализованных состояний в нанокристаллах сульфида серебра и кадмия. Представлены результаты исследований закономерностей динамики возбуждений, полученные методами время-разрешённой люминесценции и фемтосекундной спектроскопии наведённого поглощения. Сформулированы эмпирические модели элементарных фотопроцессов в КТ CdS и Ag_2S , определяющие их размерно-зависимую люминесценцию.

Третья глава посвящена изучению размерно-зависимой люминесценции квантовых точек сульфида кадмия и гибридным ассоциатам на их основе с молекулами органических красителей различных классов. Установлено, что центры рекомбинационной люминесценции квантовых точек являются донорами энергии и участвуют в процессах безызлучательного переноса возбуждений к молекулам и J-агрегатам органических красителей. Предложены схемы элементарных фотопроцессов с учётом эмпирических данных о динамике наведённого поглощения и кинетики люминесценции исследуемых гибридных ассоциатов квантовых точек с молекулами красителей.

В четвёртой главе представлены результаты исследований фотопроцессов в гибридных ассоциатах квантовых точек сульфида серебра и молекул красителей. Показано, что центры рекомбинационной люминесценции непосредственно участвуют в процессах безызлучательного переноса энергии, причём направление переноса можно регулировать путем изменения размера квантовых точек сульфида серебра.

Пятая глава посвящена исследованиям фотопроцессов в коллоидных квантовых точках, легированных ионами Eu^{3+} и Mn^{2+} , а также в гибридных ассоциатах с молекулами метиленового голубого. Показано, что люминесценция гибридных ассоциатов определяется безызлучательным переносом энергии, как от центров рекомбинационной люминесценции к ионам Eu^{3+} и Mn^{2+} и молекулам органического красителя, так и от люминесцирующих ионов Eu^{3+} к молекулам красителя.

В шестой главе обсуждаются закономерности формирования

нелинейно-оптического отклика гибридных ассоциатов коллоидных квантовых точек с развитой системой локализованных состояний и молекул красителей различных классов. Выполнено сопоставление закономерностей в люминесценции и нелинейном отклике. Показано, что процессы обмена электронными возбуждениями с участием локализованных состояний определяют как люминесцентные, так и нелинейно-оптические свойства гибридных ассоциатов.

В заключении сформулированы основные научные результаты и выводы.

Новизна научных положений и результатов. Новизна научных результатов отражена в тринадцати пунктах и формулирует фундаментальные основы закономерностей элементарных фото процессов в коллоидных квантовых точках сульфида серебра, кадмия и цинка-кадмия с учётом их развитой системы локализованных состояний, а также гибридных ассоциатах на основе таких КТ с молекулами органических красителей различных классов, склонных к образованию Н и J- агрегатов, определяющих как люминесценцию, так и нелинейно-оптический отклик “накопительного” характера. В диссертационном исследовании реализован новый комплексный подход, основанный на использовании методик стационарной и время-разрешенной спектроскопии фото- и темостимулированной люминесценции, спектроскопии наведённого поглощения, инструментов фемтосекундного разрешения и время-коррелированного счёта фотонов. Наиболее важным результатом является впервые обоснованный перенос возбуждений в гибридных ассоциатах на основе квантовых точек с рекомбинационной люминесценцией, в которых центры люминесценции являются донорами или акцепторами энергии электронного возбуждения.

Теоретическая и практическая значимость. Результаты фундаментальных исследований процессов распада возбуждений в коллоидных КТ сульфидов металлов, имеющих развитую структуру локальных уровней, а также в их ассоциатах с молекулами красителей открывают следующие возможности: разработку приемов управления параметрами люминесценции (квантовый выход, спектральный состав, диапазон возбуждения, время жизни) для создания новых люминесцентных сенсоров в химических, биомедицинских и других приложениях; разработку эффективных фотосенсибилизаторов синглетного кислорода нового поколения и систем люминесцентной диагностики биологических материалов в инфракрасном окне прозрачности; создание новых функциональных материалов и систем на их основе для систем управления интенсивностью и фазой оптического излучения, включая оптические ограничители мощности для защиты фотоприёмников и органов зрения человека, а также выравнивания интенсивности излучения в волоконно-оптических линиях связи и т. п. По результатам диссертационного исследования получены 3 патента РФ на изобретения и 1 патент РФ на полезную модель.

Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, обеспечивается корректной постановкой задач исследования, сопоставлением полученных результатов с данными работ других авторов, основывается на высоком методическом уровне проведения исследований, использовании апробированных экспериментальных методик, применении адекватных теоретических моделей, а также современных методов статистической обработки и анализа погрешностей измерений.

Несмотря на это можно сформулировать следующие **замечания** к диссертационной работе:

По диссертационной работе имеются следующие замечания и вопросы:

1. По тексту диссертации не всегда ясно, как оценивался размер синтезированных квантовых точек – пересчитывался из максимума экситонного поглощения или определялся по данным просвечивающей электронной микроскопии? В частности, размеры, которые указаны на рисунках 1.20 и 1.32, отличаются от размеров, приводимых в ходе обсуждения этих же рисунков в тексте диссертации на с. 65 и 68.
2. В работе используется метод термостимулированной люминесценции (ТСЛ) при постоянном фотовозбуждении. При этом скорость нагрева составляла 0.05 К/сек (или 3 К/мин). В этом случае более корректно говорить о фотостимулированных процессах, исследуемых при разных температурах. Безусловно, в наблюдаемых температурных зависимостях может присутствовать вклад от ТСЛ отклика. Более убедительно это можно подтвердить, например, путем варьирования времени фотоэкспозиции при низкой температуре или за счет увеличения скорости нагрева, что должно было бы привести к росту интенсивности ТСЛ.
3. При изучении люминесценции квантовых точек сульфидов кадмия и серебра в диапазоне температур 80-320 К (п. 2.2) были предложены кинетические модели наблюдаемых процессов на основе систем уравнений баланса 2.8 – 2.17. При этом в Табл. 2.1 приведены рассчитанные значения для энергии E_4 , которая отсутствует в соответствующих уравнениях. Каков физический смысл энергии активации E_1 ? Высота этого барьера во всех исследуемых квантовых точках составляет 10 – 50 мэВ и тушение экситонной люминесценции через него, по всей видимости, протекает весьма эффективно. При этом о природе самого барьера не сделано никаких предположений.
4. При численном анализе кинетики затухания люминесценции наблюдаемая общая неэкспоненциальность временных зависимостей рассматривались с привлечением мультиэкспоненциальности (суперпозиция трех-пяти экспоненциальных законов) и функции Кольрауша, см. рис. 2.18, 3.11, табл. 2.6. и др.. Почему,

учитывая активную роль локализованных состояний центров захвата носителей заряда, а также наличие фото- и термостимулированных механизмов с их участием, не применялся формализм кинетических процессов второго или общего порядков?

5. Недостатки в оформлении и замечания стилистического характера:
- Во Введении сформулировано избыточное количество частных задач исследования. Докторская диссертация предполагает обобщения и более укрупненную систематизацию на всех уровнях планируемой работы;
 - подпись к рисунку 1.40 не дописана;
 - в подписи к рисунку 4.8 имеется путаница в описании кривых на частях (б) и (в);
 - в тексте отсутствуют ссылки на рисунок 5.7;
 - в формуле 2.27 вместо $\langle \tau \rangle$ должна быть, по-видимому, величина τ_i .

Перечисленные замечания и заданные вопросы не снижают общую высокую оценку работу и частично носят рекомендательный характер для дальнейшего развития тематики диссертационного исследования.

Полученные в ходе работы над диссертацией **результаты прошли необходимую апробацию**, были представлены на многочисленных всероссийских и международных научных конференциях. Основное содержание работы опубликовано в 37 статьях в журналах, рекомендованных ВАК для публикации результатов диссертационных работ и/или индексируемых международными базами Scopus и Web of Science, из них 24 статьи опубликованы в журналах квартилей Q1 и Q2. Исследования в разные годы выполнялись в рамках проектов госзадания Минобрнауки РФ, грантов научных фондов РФФИ и РФФИ, а также ряда проектов Федеральных целевых программ и грантов на выполнение НИР.

Автореферат соответствует содержанию и структуре диссертации, адекватно отражает полученные в работе результаты.

Результаты диссертационной работы Смирнова М.С. **можно квалифицировать как решение крупной научной проблемы** в области взаимодействия оптического излучения и вещества, которая связана с глубоким пониманием фундаментальных закономерностей фотопроцессов, определяющих механизмы люминесценции и нелинейно-оптический отклик коллоидных квантовых точек нестехиометрических соединений с развитой системой локализованных состояний различной природы.

Заключение по работе. Диссертация Смирнова Михаила Сергеевича «Люминесценция гибридных ассоциатов коллоидных квантовых точек сульфидов металлов с участием локальных уровней дефектов» является законченной научно-квалификационной работой. По актуальности решаемых задач, новизне и масштабу проведенных исследований, совокупности полученных результатов, их научной и практической значимости

представленная диссертационная работа соответствует всем требованиям ВАК, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук (п. 9, 10, 11, 13, 14 «Положения о порядке присвоения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013 г. (ред. от 11.09.2021)) и специальности 1.3.6 – Оптика, а ее автор – Смирнов Михаил Сергеевич заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.6 – Оптика

Согласен на обработку моих персональных данных

Официальный оппонент,
доктор физико-математических наук, профессор РАН,
главный научный сотрудник
Научно-образовательного центра
«Наноматериалы и нанотехнологии»
Федерального государственного
автономного образовательного
учреждения высшего образования
«Уральский федеральный университет
имени первого Президента России
Б.Н. Ельцина»



09.11.2021

И.А. Вайнштейн

Адрес организации: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19
тел. +7 343 375 93 74
Электронный адрес: i.a.weinstein@urfu.ru

ПОДПИСЬ
ЗАВЕРЯЮ.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ УРФУ
МОРОЗОВА В.А.

