

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию **Чиркова Кирилла Сергеевича**
«ЭКСИТОННАЯ И РЕКОМБИНАЦИОННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ
ГИДРОФИЛЬНЫХ КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК PbS»
представленную на соискание ученой степени кандидата физико-
математических наук по специальности 1.3.6. Оптика

Диссертационная работа **Чиркова К.С.** посвящена исследованию закономерностей фотопроцессов, определяющих размерно-зависимую люминесценцию гидрофильных коллоидных квантовых точек PbS, пассивированных короткоцепочечными тиоловыми лигандами, с учётом состояния интерфейсов и локализованных состояний.

Разработка новых люминесцентных материалов для ближней инфракрасной области спектра представляет собой актуальную задачу современной оптики и спектроскопии. Одним из перспективных с этой точки зрения материалов являются коллоидные квантовые точки PbS. Несмотря на многолетние исследования и практическое применение сульфида свинца и КТ на его основе, для гидрофильных КТ PbS, излучающих в ближней ИК области спектра, механизмы возникновения размерно-зависимой люминесценции, закономерности наносекундной кинетики распада экситонов и вклада в неё процессов с участием уровней дефектов остаётся практически не исследованным. При этом к настоящему моменту времени накоплен весьма большой массив данных, посвящённый исследованиям размерно-зависимых абсорбционных и люминесцентных свойств КТ PbS, синтезированных в неполярных растворителях. До сих пор отсутствуют исследования, посвящённые размерному эффекту в спектрах люминесценции гидрофильных КТ PbS. Нерешённым также остаётся вопрос механизма люминесценции и способов управления её параметрами за счёт модификации интерфейсов. Повышенный интерес к КТ PbS определяется также и успешным применением этого материала в ИК фотодетекторах оптического диапазона с длиной волны 1-2 мкм, солнечных панелях. При этом отсутствуют данные об исследованиях фотоэлектрических свойств конденсатов на основе гидрофильных КТ PbS,

пассивированных короткими тиоловыми пассиваторами. Диссертационная работа Чиркова К.С., посвящённая исследованию люминесцентных свойств гидрофильных КТ PbS, пассивированных короткоцепочечными тиоловыми лигандами, а также методам управления параметрами люминесценции и взаимосвязи люминесцентных, фотокаталитических и фотоэлектрических свойств, представляет собой **актуальное исследование.**

Общая характеристика диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка работ по теме диссертации и списка литературы. **Во введении** проведено обоснование актуальности исследования, сформулированы основные научные положения, выносимые на защиту, описана структура диссертации. **Первая глава** посвящена обзору литературы по тематике диссертационной работы. **Во второй главе** приведено описание методик синтеза образцов, их структурные свойства, дано описание экспериментальных установок, а также методик исследования. **Третья глава** посвящена исследованию размерного эффекта в спектрах люминесценции КТ PbS, пассивированных тиогликолевой и 2-меркаптопропионовой кислотами. Продемонстрировано, что в формировании спектров люминесценции КТ PbS принимают участие два канала излучательной рекомбинации, обусловленных излучательной аннигиляцией экситона и рекомбинационной люминесценцией. **В четвёртой главе** проведено исследование люминесцентных свойств КТ PbS в условиях модификации интерфейсов. Продемонстрировано, что формирование структур ядро/оболочка PbS/SiO₂, PbS/PbSe, а также галогенирование поверхности КТ растворами галогенидов калия, позволяет управлять механизмом люминесценции КТ и квантовым выходом люминесценции. Рассмотрена роль состояния интерфейсов в формировании мелких локализованных состояний. **Пятая глава** посвящена исследованию фотоэлектрических свойств конденсатов КТ PbS, а также их фотокаталитической активности продуцирования активных форм кислорода. Продемонстрирована взаимосвязь люминесцентных, фотокаталитических и

фотоэлектрических свойств КТ PbS. В заключении сформулированы основные результаты диссертационной работы.

Новизна исследований и научная значимость полученных результатов

1. Экспериментально установлены закономерности размерного эффекта в спектрах экситонной люминесценции гидрофильных коллоидных квантовых точек PbS, пассивированных тиогликолевой и 2-меркаптопропионовой кислотами.

2. Продемонстрировано, что стоксов сдвиг экситонной люминесценции гидрофильных КТ PbS определяется пассивирующим лигандом.

3. Впервые для гидрофильных КТ PbS реализована методика модификации интерфейсов растворами галогенидов калия.

4. Установлено, что КТ PbS, пассивированные тиоловыми лигандами, являются фотосенсибилизаторами активных форм кислорода.

5. На основе гидрофильных КТ PbS реализованы светочувствительные сэндвич-структуры, обладающие чувствительностью в области до 1250 нм.

Степень обоснованности научных положений

Достоверность полученных при выполнении работы результатов и выводов определяется использованием стандартных и современных методов исследования. Структурные свойства полученных в работе образцов были охарактеризованы с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и рентгеновской дифрактометрии. Были использованы ряд абсорбционных и люминесцентных методик. Исследование фотокаталитической активности было проведено с использованием стандартных селективных сенсорных красителей. Фотоэлектрические свойства конденсатов КТ анализировали с использованием вольт-амперных и фоточувствительных характеристик. В работе подробно описаны методики синтеза образцов, а также проведён структурный анализ образцов. Обнаруженные закономерности согласуются с общепринятыми физическими

моделями. Сделанные в работе выводы логически обоснованы и не противоречат современным научным представлениям.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Результаты и выводы, полученные в работе Чиркова К.С., полностью обоснованы и имеют высокую практическую и научную значимость. Полученные в работе данные могут быть использованы для разработки люминесцентных биомаркеров, систем генерации АФК и ИК фотодетекторов.

Тем не менее, по работе имеются следующие замечания:

1. В работе отсутствуют данные о фотопроцессах, определяющих стоксов сдвиг и зависимость его величины от размера КТ.

2. В методике синтеза образцов автором отмечено, что при синтезе КТ PbS, пассивированных тиогликолевой кислотой, уровень pH раствора был равен 10, для КТ PbS, пассивированных 2-меркаптопропионовой кислотой, pH раствора составлял 12, однако из текста не ясно, какой уровень pH раствора был при синтезе КТ PbS, пассивированных 3-меркаптопропионовой кислотой.

3. Модификацию люминесцентных свойств КТ PbS в работе осуществляли методами галогенирования поверхности и формирования структур ядро/оболочка, тем не менее, для исследования фотоэлектрических свойств плёнок КТ использовались только галогенированные КТ. Из текста диссертации не ясно, почему структуры ядро/оболочка не использовались при исследовании фотоэлектрических свойств плёнок КТ.

4. Почему для исследования фотокаталитических свойств КТ PbS не были использованы структуры ядро/оболочка PbS/PbSe, а также КТ, галогенированные хлоридом и бромидом калия?

Однако данные замечания носят рекомендательный характер и не понижают научной и практической значимости проведённых исследований.

Заключение

Диссертационная работа Чиркова Кирилла Сергеевича «Экситонная и рекомбинационная люминесценция гидрофильных коллоидных квантовых точек PbS» представляет собой завершённую научно-квалификационную

работу, удовлетворяющую всем требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней» от 24 сентября 2013 года, № 842 (ред. от 11.09.2021) в части, касающейся диссертаций на соискание степени кандидата наук.

Таким образом, соискатель Чирков Кирилл Сергеевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.6. Оптика.

Согласен на обработку моих персональных данных.

Официальный оппонент:

кандидат физико-математических наук (01.04.05 – Оптика),
доцент, ВУНЦ ВВС «Военно-воздушная академия
имени профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина»,
кафедра физики и химии, доцент

Минаков Дмитрий Анатольевич



Адрес места работы:

394064, Воронежская обл., г. Воронеж, ул. Старых Большевиков, д. 54 а
тел.: +7(908) 145-86-47, e-mail: minakov_da@mail.ru

подпись сотрудника Д.А. Минакова удостоверяю:

*Ученый секретарь ученого совета
ВУНЦ*

К.В.Н.

23.09.2021



Юлия А. Тюменева