

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию

Перепелицы Алексея Сергеевича

«Оптические свойства локализованных состояний в коллоидных квантовых точках сульфидов кадмия и серебра»,

представленную на соискание ученой степени кандидата физико - математических наук по специальности 01.04.05 - оптика

Актуальность работы обусловлена фундаментальной и практической составляющими. Актуальность работы с фундаментальной точки зрения связана с тем, что в ней получена важная информация по фотофизическим свойствам локализованных состояний в коллоидных полупроводниковых квантовых точках сульфида кадмия (CdS) и сульфида серебра (Ag₂S).

Действительно, исследования в данном направлении получили активное развитие в последние годы, что обусловлено, по крайней мере, несколькими причинами.

1. К настоящему времени разработано несколько методов синтеза коллоидных квантовых точек (КТ) различного состава с заданными оптическими свойствами. К тому же, в литературе имеются заметное число теоретических расчетов *ab initio*, демонстрирующих формирование в пределах эффективной запрещенной зоны квантовых точек локализованных состояний, обусловленных дефектами решетки, локализованными преимущественно вблизи интерфейсов. Локализованные состояния, неизбежно формируются на стадии синтеза и приводят к рекомбинационной люминесценции, а также значительному снижению квантового выхода люминесценции вследствие существования безызлучательных каналов рекомбинации. Понятно, что в этом случае важную роль играет понимание механизмов формирования локализованных на дефектах состояний, а также их поведения в фотофизических процессах.

2. Важно практическое применение квантовых точек в фотонике, биомедицинских приложениях, фотокатализе, фотовольтаике и оптоэлектронике. Однако из-за отсутствия полных экспериментальных данных о свойствах локализованных состояний возникает целый комплекс проблем, связанный с их эффективным прикладным использованием.

В связи с этим актуальным является накопление соответствующих данных, чему, в частности, и посвящена рассматриваемая диссертация Перепелицы А.С.

Структура диссертации

Диссертация А.С. Перепелицы состоит из введения, 5 глав, заключения и списка литературы. Работа изложена на 145 страницах машинописного текста, содержит 54 рисунка, 12 таблиц. Список литературы включает 190 наименований.

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулирована цель и научная новизна исследований, показана практическая значимость полученных результатов, представлены выносимые на защиту научные положения. Даны сведения о публикациях и апробации работы.

В первой главе выполнен анализ научной литературы, который свидетельствует об актуальности исследований в данной области, а также обозначен круг нерешенных задач, касающихся фундаментальных закономерностей и размерных эффектов в фотофизических процессах с участием локализованных состояний, имеющих место в полупроводниковых коллоидных КТ CdS и Ag₂S.

Во второй главе дано описание оригинальных методик водного синтеза коллоидных квантовых точек CdS и Ag₂S в желатине, который является модельной дисперсионной средой. Приведены результаты исследования структурных и морфологических особенностей

синтезированных нанобъектов, выполненные методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской дифрактометрии. Доказывается, что используемые методики водного синтеза позволяют получать коллоидные КТ Ag_2S , обладающие моноклинной кристаллической решеткой и средним размером от 2 до 5 нм, и КТ CdS со средним размером от 2.2 до 4.5 нм, с кубической кристаллической решеткой. Во второй части второй главы приведено описание используемой при исследовании спектров оптического поглощения и фотolumинесценции аппаратуры, а также описание установки для метода Z-сканирования, используемой в пятой главе для анализа механизмов оптических нелинейностей в КТ Ag_2S . Кроме того, приводится описание используемых в главе 4 методик фотостимулированной (ФСВЛ) и термостимулированной (ТСЛ) люминесценции.

В третьей главе приведены результаты исследований размерного эффекта в спектрах оптического поглощения и фотolumинесценции исследованных образцов квантовых точек CdS и Ag_2S . В разделе 3.1 рассмотрены спектральные проявления размерного эффекта в оптическом поглощении и фотolumинесценции КТ CdS в желатине.

В разделе 3.2 представлены данные о спектральных проявлениях размерного эффекта в оптическом поглощении и ФЛ коллоидных КТ Ag_2S в виде размерно-зависимой особенности (перегиба) в области от 2.9 до 2.5 эВ, обусловленной преобладанием экситонного перехода в поглощении. Обнаружено значительное несоответствие данных о размерах наночастиц, полученных из анализа ПЭМ изображений, и результатов теоретических оценок по спектрам оптического поглощения квантовых точек Ag_2S . Показано, что размерный эффект в спектрах оптического поглощения квантовых точек Ag_2S обусловлен существованием кристаллических ядер со средним размером от 1.8 до 2.2 нм. При анализе люминесцентных свойств обнаружена возможность прямого возбуждения центров фотolumинесценции излучением с энергиями квантов от 2.1 до 1.2 эВ, и слабая размерная зависимость положения соответствующего максимума с положением 1220 ± 20 нм.

В четвертой главе приведены результаты исследований свойств локализованных состояний с помощью методов фотостимулированной вспышки люминесценции и термостимулированной люминесценции. Для КТ CdS обнаружен эффект фотостимулированной вспышки люминесценции, наблюдаемый при фотостимуляции ИК квантами с энергиями от 0.6 эВ и выше после затухания стационарной фотolumинесценции (ФЛ). Осциллирующий характер регистрируемых спектров фотостимуляции объяснен в рамках возможности фотоионизации локализованного состояния на несколько уровней размерного квантования. Показано, что в результате наращивания оболочки из более широкозонного полупроводника сульфида цинка (ZnS) при ее толщине один или два монослоя наблюдается значительное снижение светосуммы вспышки люминесценции, что свидетельствует о поверхностной природе обнаруженных локализованных состояний. С помощью метода термостимулированной люминесценции в КТ CdS обнаружены два максимума термовысвечивания в области от 130 до 180 К и от 260 до 320 К.

В пятой главе рассмотрены результаты исследования эффекта низкопорогового ограничения оптической мощности для излучения с длиной волны 660 нм в коллоидных КТ Ag_2S . С помощью техники Z – сканирования в варианте с закрытой апертурой установлено, что основными механизмами являются (а) обратное насыщенное поглощение, происходящее за счет двухфотонных переходов с участием локализованных состояний – центров люминесценции, а также (б) формирование динамической линзы, имеющей тепловую природу.

Степень обоснованности и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

Обоснованность и достоверность экспериментальных результатов, научных положений,

выводов, рекомендаций и заключений, полученных в диссертации, подтверждается корректным использованием современных экспериментальных и аналитических методов и подходов, использованием современных теорий. Апробация диссертационной работы проводилась на международных и всероссийских научных конференциях, основные результаты достаточно полно изложены в опубликованных работах. Достоверность полученных результатов обеспечивается корректной постановкой исследовательских задач, сопоставлением полученных результатов с данными других авторов.

Новизна научных положений и результатов

Научная значимость результатов заключается в получении новых данных о фотофизических процессах в коллоидных КТ CdS и Ag₂S с участием локализованных состояний. Особый интерес в этой связи представляют полученные на основе спектроскопических исследований сведения о структуре и свойствах локализованных состояний.

Приоритет исследований разработок автора в данной области подтверждается патентом на полезную модель, двумя патентами на изобретения, семью статьями в рецензируемых изданиях (6 - из перечня ВАК, 1 - из базы данных WoS), выступлениями на международных и всероссийских конференциях и симпозиумах.

К наиболее значимым и новым результатам можно отнести следующие:

1. Разработка оригинальных методик синтеза коллоидных КТ Ag₂S со средним размером от 1.8 до 2.5 нм и CdS со средним размером от 2.2 до 4.5 нм, стабилизированных в желатине.

2. Интерпретация несоответствия между размерами и оптическими свойствами КТ Ag₂S, которые заключаются в формировании моноклинной кристаллической фазы размером кристаллитов от 1.8 до 2.5 нм и оболочек из желатинатов серебра.

3. Установление структуры локализованных состояний в КТ Ag₂S в желатине методом термостимулированной люминесценции, с помощью которого обнаружены локализованные состояния глубиной 0.04 – 0.11 эВ, связанные с наличием структурно-примесных дефектов.

К диссертационной работе Перепелицы А.С. имеются следующие **замечания и вопросы**:

1. При установлении кристаллической структуры квантовых точек сульфида кадмия (глава 2, страницы 52-53 диссертации) автор резонно отмечает, что уширение рентгеновских рефлексов затрудняет однозначную идентификацию кристаллической структуры. Затем, сравнивая положение рефлексов в эксперименте с положением рефлексов для известных сфалеритной и вюрцитной модификаций сульфида кадмия, отвергает вюрцитную модификацию и склоняется к сфалеритной, несмотря на то, что на рентгенограмме отсутствует рефлекс (200) сфалеритной модификации. Вопрос: почему автор не рассмотрел другую известную (Acta Cryst. A66, 2010) неупорядоченную гексагональную (P6) модификацию наночастиц сульфида кадмия? Ведь именно эта модификация P6 имеет те самые три рефлекса, которые и наблюдаются у автора диссертации в эксперименте, а других рефлексов в исследованном диапазоне не содержит.

2. На странице 54 диссертации (глава 2) автор приводит формулу Пауля Шеррера (2.3), которая им была опубликована в 1918. Статью Шеррера на заседании физического общества 26 июля 1918 года в Гёттингене представил Петер Дебай. Вопросы: почему автор называет известную формулу Шеррера формулой Дебая-Шеррера? Почему к формуле (2.3) нет ссылки?

3. Автор синтезировал квантовые точки в конкретной жидкой матрице, желатине. Вопрос: какие изменения, наблюдаемых в диссертации эффектов, можно ожидать, если квантовые точки будут инкорпорированы в твёрдую матрицу?

4. В автореферате (страница 6) первое основное положение, выносимое на защиту, о размерном эффекте в оптическом поглощении квантовых точек Ag_2S сформулировано нечётко. Из формулировки положения неясно, про какие наблюдаемые различия в оптических и морфологических свойствах идёт речь.

Общая характеристика диссертационной работы

Представленные замечания и вопросы носят рекомендательный характер и не снижают общей положительной оценки работы. Диссертация Перепелицы Алексея Сергеевича «Оптические свойства локализованных состояний в коллоидных квантовых точках сульфидов кадмия и серебра» является законченной научно-квалификационной работой. Работа прошла апробацию в виде докладов на более чем десяти российских и международных конференциях. Результаты работы изложены 28 публикациях, в том числе, в ведущих рецензируемых журналах, включая статьи, рекомендованные перечнем ВАК РФ, получены 1 патент РФ на полезную модель и 2 патента РФ на изобретения.

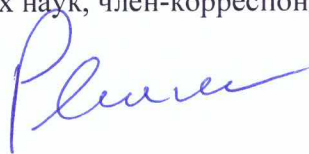
Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Диссертационная работа А.С. Перепелицы «Оптические свойства локализованных состояний в коллоидных квантовых точках сульфидов кадмия и серебра» полностью отвечает всем требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, в соответствии с пп.9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденном Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013г., а также паспорту специальности 01.04.05 – «Оптика», а ее автор – Перепелица Алексей Сергеевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05 – «Оптика»

Официальный оппонент:

заведующий лабораторией нестехиометрических соединений ИХТТ УрО РАН,
профессор, доктор физико-математических наук, член-корреспондент РАН

19 ноября 2017 года



Ремпель А.А.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела
УрО Российской академии наук
Почтовый адрес: ул. Первомайская 91, 620990 Екатеринбург
Телефон: 8 (343) 374 73 06,
e-mail: rempel@ihim.uran.ru

Подпись А.А. Ремпеля удостоверяю
Ученый секретарь ИХТТ УрО РАН
доктор химических наук



Денисова Т. А.