

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 исследования

В последние годы разнообразные наноструктурированные материалы все чаще становятся основой технологических решений, методик и устройств. Основным принципиальным достоинством наносистем и композитных материалов на их основе является возможность целевого манипулирования их физическими и физико-химическими свойствами за счет использования квантово-размерных эффектов. Одним из самых популярных объектов в этой области являются полупроводниковые нанокристаллы (квантовые точки, КТ) различного химического состава, поскольку размерные эффекты в них приводят к появлению размерно-зависимых спектров оптического поглощения и люминесценции. Значительный интерес представляют коллоидные КТ по причине простоты их синтеза. Однако, эксперименты показывают, что люминесцентные свойства КТ определяются не только экситонным переходом, энергия которого связана с размерным квантованием энергетической структуры, но и наличием локализованных состояний, связанных с существованием структурно-примесных дефектов. Наличие подобных состояний приводит как к существованию рекомбинационной люминесценции, так и к наличию каналов безызлучательной рекомбинации, приводящих к значительному снижению квантового выхода люминесценции. В этой связи становится весьма актуальным как развитие новых усовершенствованных методов синтеза КТ, так и решение задач контроля структуры локализованных состояний и исследования их свойств. Управляемый синтез КТ с заданными фотофизическими характеристиками

открывает новые возможности при прикладном использовании КТ в биофизике, оптоэлектронике, фотовольтаике и смежных науках и технологиях.

Все вышеперечисленное свидетельствует об **актуальности** темы диссертационной работы А.С. Перепелицы, посвященной исследованию оптических свойств локализованных состояний в коллоидных КТ.

Структура диссертации

Диссертация А.С. Перепелицы имеет классическую структуру и включает введение, 5 глав, заключение и список литературы.

Во введении приведено обоснование актуальности диссертационной работы, сформулирована цель, задачи и научная новизна исследований, продемонстрирована прикладная значимость полученных результатов, даны научные положения, выносимые на защиту, приведены сведения об основных публикациях и апробации работы.

I глава посвящена обзор литературы по выбранной области исследований, обсуждаются актуальные задачи, касающиеся фотофизики полупроводниковых коллоидных квантовых точек CdS и Ag₂S.

Во II-й главе описаны методики (в т.ч. оригинальные авторские) водного синтеза квантовых точек CdS и Ag₂S в желатине, а также результаты исследования структурных свойств изготовленных наночастиц, полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа. Данные структурных исследований доказывают, что развиваемые методики синтеза позволяют получать квантовые точки CdS средним размером 2.2 – 4.5 нм с кубической кристаллической решеткой и квантовые точки Ag₂S средним размером 2 – 5 нм, обладающие моноклинной кристаллической решеткой. Во второй части главы приведено описание используемой аппаратуры для исследования спектров оптического поглощения и фотолюминесценции, описание установки Z-сканирования для анализа механизмов оптических

нелинейностей в КТ Ag_2S и описание используемых в главе 4 методик фото- и термостимулированной люминесценции.

В III-й главе описаны результаты исследований проявлений размерных эффектов в оптическом поглощении и фотолюминесценции исследованных квантовых точек CdS и Ag_2S . В первой части третьей главы рассмотрены проявления квантово-размерных эффектов в спектрах поглощения и фотолюминесценции КТ CdS в желатине. Анализ кинетики люминесценции в интервале $0.3\text{--}4\cdot 10^3\text{ нс}$ позволил установить донорно-акцепторный механизм излучательной рекомбинации в квантовых точках CdS , характерным признаком которого является длинноволновое смещение спектра по мере затухания фотолюминесценции.

Во второй части третьей главы исследованы размерные эффекты в спектрах поглощения квантовых точек Ag_2S . Обнаружены размерно-зависимые особенности спектра в области 2.9-2.5 эВ, обусловленные преобладанием экситонного перехода в поглощении. Кроме того, выявлено значительное несоответствие данных о размерах наночастиц, полученных из анализа ПЭМ изображений, и результатов теоретических оценок по спектрам поглощения, что объясняется обнаруженными особенностями структуры квантовых точек Ag_2S . На основе полученных данных сделано заключение, что размерно-зависимое поглощение квантовых точек Ag_2S обусловлено существованием кристаллических ядер средним размером 1.8 – 2.2 нм и не зависит от толщины оболочки из желатинатов серебра. Сделано заключение, что наблюдаемая люминесценция квантовых точек Ag_2S с максимумами в области 1200-1240 нм возникает за счет излучательной рекомбинации свободных дырок с локализованными на центрах люминесценции электронами.

В IV-й главе представлены результаты исследований локализованных состояний с помощью методов фотостимулированной вспышки люминесценции и термостимулированной люминесценции. Показано, что эффект фотостимулированной вспышки люминесценции определяется

существованием дырочных и электронных ловушек, с энергией фотоионизации 0.6-2.0 эВ, имеющих поверхностную природу. С помощью метода термостимулированной люминесценции для коллоидных квантовых точек CdS и Ag₂S в желатине определены энергии активации температурного тушения и обнаружены локализованные состояния с энергиями в диапазоне 0.04 – 0.20 эВ.

В V-й главе приведены результаты исследований нелинейно-оптических свойств коллоидных квантовых точек Ag₂S. Обнаружено заметное изменение зависимости интенсивности пропущенного лазерного излучения при интенсивностях 6-8 мДж/см². Автор приписывает наблюдаемое насыщение наличием двухфотонных переходов с участием локализованных состояний – центров люминесценции, а также в результате формирования отрицательной динамической тепловой линзы.

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

Обоснованность и достоверность полученных в диссертационной работе результатов обеспечивается использованием современного экспериментального оборудования и проверенных методов исследования, корректной постановкой цели и задач диссертационной работы, сопоставлением полученных результатов с данными других авторов. Основные результаты диссертации изложены в печатных работах, опубликованных в журналах, входящих в перечень ВАК и индексируемых в базе Web of Science (6 - из перечня ВАК, 1- из базы данных WebofScience). Ряд результатов защищен патентами. Материалы диссертационной работы апробированы на международных и всероссийских научных конференциях.

Новизна научных положений и результатов

Новизна диссертационной работы заключается в разработке и апробации новых методов синтеза наночастиц CdS и Ag₂S, получении новых данных об их спектрально люминесцентных характеристиках, о свойствах

локализованных состояний в коллоидных квантовых точках CdS и Ag₂S.

Приоритет коллектива, в котором работает автор диссертации, по ряду изобретений подтверждается наличием патента РФ на полезную модель и двумя патентами РФ на изобретения.

К наиболее значимым новым результатам можно отнести:

1. Разработку новых методов синтеза стабилизированных в желатине коллоидных квантовых точек CdS и Ag₂S.

2. Обнаруженное формирование моноклинной кристаллической фазы Ag₂S с размером кристаллитов 1.8-2.5 нм и оболочек из желатинатов серебра, наличие которых определяет несоответствие между размерами и абсорбционными свойствами квантовых точек Ag₂S.

3. Описание слабой размерной зависимости положения максимума люминесценции (1200-1240 нм) в коллоидных КТ Ag₂S в рамках модели излучательной рекомбинации электронов, локализованных на уровнях структурно-примесных дефектов со свободными дырками.

4. Свойства локализованных состояний в коллоидных КТ CdS и Ag₂S в желатине с энергиями в диапазоне 0.04 – 0.20 эВ, связанные с ними эффекты температурного тушения люминесценции, полученные методом термостимулированной люминесценции.

Замечания к диссертационной работе

В результате изучения диссертационной работы возник ряд замечаний и комментариев:

1. Несколько непривычно сформированы положения, выносимые на защиту. Два из них (1 и 5) представлены как подтвержденные в работе явления и эффекты: «эффект... определяется... и не подвержен..., что объясняет...»; «установлено...насыщающее поглощение», тогда как остальные просто перечисляют полученные результаты («свойства...», «механизм...», «данные...»). При этом используются довольно громоздкие словарные конструкции, затрудняющие понимание положения (см., напр.,

второе положение).

2. На рисунках 1.3 и 1.11 приведены зависимости энергии экситонного перехода (максимум спектра люминесценции) от размера излучающего ядра КТ, как это было измерено в различных работах. Вызывает удивление огромный разброс данных, полученных различными коллективами. Столь большой разброс для КТ с одинаковым химическим составом требует отдельного обсуждения. В частности, возникает вопрос, насколько вообще уместно сравнивать данные, полученные в разных лабораториях. Получается, что каждый вновь синтезированный набор КТ уникален. Как вообще в таких условиях можно говорить о воспроизводимости и достоверности экспериментальных результатов, полученных различными группами?

3. Результаты работы показывают, что рекомбинационная люминесценция КТ (в отличие от экситонной) проявляет весьма слабую размерную зависимость, кроме того, большое количество дефектных состояний приводит к уменьшению квантового выхода люминесценции, существенному разбросу характеристик при одинаковых размерных и химических параметрах. В этой связи возникает фундаментальный вопрос о перспективах использования КТ, проявляющих, главным образом, рекомбинационную люминесценцию.

4. Автор не приводит сравнительного анализа (практически не обсуждает) полученных в диссертации результатов с данными, полученными методами спектроскопии и оптической микроскопии одиночных коллоидных КТ. Именно в траекториях люминесценции одиночных КТ будут проявляться многие их обсуждаемых в диссертации эффектов. Так, наличие дефектных интерфейсных состояний (ловушек) будет приводить к изменению статистики фотонов люминесценции, наличию эффекта мерцания люминесценции, появлению т.н. серых состояний.

5. В диссертации слабо освещен вопрос о фотостабильности (необратимом фотовыжигании) синтезированных КТ.

6. На рисунке 3.5 используются неудачные обозначения (подпись к

рисунок). Данные на графике представлены крестами, тогда как в подписи представлены квадраты.

Общая характеристика диссертационной работы

Отмеченные замечания не снижают общей положительной оценки диссертационной работы. Диссертация Перепелицы Алексея Сергеевича «Оптические свойства локализованных состояний в коллоидных квантовых точках сульфидов кадмия и серебра» является законченной научно-квалификационной работой. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Диссертационная работа «Оптические свойства локализованных состояний в коллоидных квантовых точках сульфидов кадмия и серебра» соответствует всем критериям, установленным в п. 9 «Положения о порядке присвоения ученых степеней» и предъявляемым к кандидатским диссертациям, и 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, д.ф.-м.н., доцент, профессор РАН

заместитель директора по научной работе

ФГБУН Институт спектроскопии

Российской академии наук (ИСАН)

 А.В. Наумов

Шифр научной специальности, по которой была защищена докторская диссертация: 01.04.05 - Оптика

Ученый секретарь ФГБУН Институт спектроскопии

Российской академии наук (ИСАН)

 Е.Б. Перминов

Почтовый адрес:

ФГБУН Институт спектроскопии Российской академии наук (ИСАН), 108840 г. Москва, г. Троицк ул. Физическая, 5, тел. 8 (495) 851-0579.

E-mail: naumov@isan.troitsk.ru