

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ

Физический ИНСТИТУТ



имени
П.Н. Лебедева

Российской академии наук

Ф И А Н

119991, ГСП-1, Москва,
Ленинский проспект, 53, ФИАН
Телефоны: (499) 135 1429
(499) 135 4264
Телефакс: (499) 135 7880
<http://www.lebedev.ru>
postmaster@lebedev.ru

Дата 13.11.2014 № 11220-9311-1440

На № от

Утверждаю

Заместитель директора
Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Физического института им. П.Н.
Лебедева РАН
Д.Ф.М.Н. С.Ю. Савинов



Отзыв

ведущей организации – Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физического института им. П.Н. Лебедева РАН (ФИАН) – на диссертационную работу Перепелица Алексея Сергеевича «*Оптические свойства локализованных состояний в коллоидных квантовых точках сульфидов кадмия и серебра*», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05 – Оптика.

Актуальность темы диссертации. Полупроводниковые коллоидные нанокристаллы в настоящее время представляют значительный интерес благодаря простоте синтеза и уникальным оптическим характеристикам. Одним из важнейших свойств нанокристаллов является зависимость длины волны люминесценции от их размера. Высокий квантовый выход открывает широкие возможности применений таких нанобъектов в оптоэлектронике, в том числе в качестве центров излучательной рекомбинации в органических светоизлучающих диодах и биологических люминесцентных маркеров.

Известно, что люминесцентные свойства нанокристаллов определяются не только эффектом размерного квантования. При уменьшении размеров наночастиц существенно возрастает роль атомов, находящихся на их поверхности. Неоднородность окружения, а также наличие оборванных связей приводит к образованию локализованных состояний поверхности, ответственных за возникновение безызлучательных каналов релаксации возбуждения в нанокристаллах, а также специфических полос в спектрах их люминесценции. Характер неоднородности окружения атомов поверхности, и, стало быть,

характеристики локализованных состояний, существенным образом зависят от процедуры синтеза таких объектов. До сих пор в литературе нет систематических данных о свойствах поверхностных состояний и причинах их возникновения.

В диссертационной работе А.С. Перепелицы представлено последовательное исследование характеристик локализованных состояний поверхности, образующихся при водном синтезе нанокристаллов CdS и Ag₂S в пассивирующей матрице на основе желатины. Выбор нетоксичной матрицы, по-видимому, был сделан из соображений дальнейшего биологического применения указанных нанокристаллов. В работе представлена как процедура синтеза нанокристаллов различных размеров, так и результаты их исследования методами просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции, а также с использованием ряда эффективных методов оптической спектроскопии. Основной акцент был сделан на анализе и интерпретации данных спектроскопических измерений с точки зрения оценки влияния поверхностных локализованных состояний на результаты экспериментов, а также определения характеристик этих состояний.

Структура и содержание диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Работа изложена на 145 страницах машинописного текста, содержит 54 рисунка, 12 таблиц. Список литературы включает 190 наименований.

Во введении кратко представлены характеристики диссертационной работы – актуальность тематики, научная новизна, а также положения, выносимые на защиту.

В первой главе – обзоре – по литературным данным описан эффект размерного квантования, а также его конкретные проявления в случае использования CdS и Ag₂S в качестве материала нанокристаллов. Показано, что кроме основных переходов в спектрах люминесценции нанокристаллов в литературе наблюдали донорно-акцепторную рекомбинацию. Проведен обзор известных в литературе методик установления характеристик локализованных состояний. Сделан вывод, что для систем CdS и Ag₂S, получаемых в результате водного синтеза, в литературе на сегодняшний день имеется недостаточный объем информации о природе и свойствах локализованных состояний поверхности.

Вторая глава посвящена детальному описанию техники синтеза нанокристаллов CdS, CdS/ZnS и Ag₂S, а также методик их характеристики и дальнейших оптических экспериментов – оптической спектроскопии,

фотостимулированной вспышке люминесценции и термостимулированной люминесценции при постоянном оптическом возбуждении.

В третьей главе представлены результаты характеристики синтезированных нанокристаллов, а также проведено сравнение размеров наночастиц, полученных с помощью методов рентгеновской дифракции, просвечивающей микроскопии и оптических измерений. Установлен преимущественно рекомбинационный характер люминесценции нанокристаллов CdS. Приведены данные кинетических измерений фотолюминесценции. В спектрах оптического возбуждения нанокристаллов Ag₂S показано наличие полос, отвечающих непосредственному возбуждению локализованных состояний – центров рекомбинационной люминесценции.

Четвертая глава диссертации посвящена непосредственному исследованию локализованных состояний в нанокристаллах CdS, CdS/ZnS и Ag₂S. Для установления запасающих состояний были использованы две люминесцентные методики – фотостимулированная вспышка люминесценции (ФСВЛ), а также термостимулированная люминесценция (ТСЛ) при постоянном оптическом возбуждении. Показано, что нанесение на поверхность нанокристаллов CdS оболочки ZnS приводит к уменьшению светосуммы ФСВЛ. Это свидетельствует об эффективной пассивации поверхностных состояний ядра CdS и блокированию механизмов безызлучательной релаксации посредством локализованных состояний, находящихся на внешней стороне оболочки ZnS, благодаря образованию гетероперехода CdS/ZnS I типа. Периодическая структура в спектре стимуляции ФСВЛ была объяснена переходами на высшие уровни размерного квантования нанокристаллов.

Достаточно обширная часть четвертой главы посвящена характеристике поверхностных состояний нанокристаллов с помощью одной из разновидностей методики термостимулированной люминесценции, когда оптическое возбуждение нанокристаллов производят постоянно при охлаждении и нагреве образца, и отслеживают изменение спектров фотолюминесценции с температурой. Необходимость применения этой методики была связана с тем, что со временем запасающие ловушки самопроизвольно безызлучательно опустошаются, и стандартная методика термостимулированной люминесценции оказывается неприменимой. Дополнительно к результатам эксперимента представлена кинетическая модель, учитывающая кроме основных уровней размерного квантования наличие в нанокристалле донорных и акцепторных ловушек. В рамках предложенной модели было сделано предположение, что влияние температуры определяется активационным характером эмиссии носителей заряда с локализованных донорных состояний для CdS, и с донорных и акцепторных

состояний для Ag_2S . Для обоих типов нанокристаллов аппроксимация экспериментальных данных модельными зависимостями позволила определить уровни энергии ловушек, а также энергии их активации.

В пятой главе показано, как наличие поверхностных состояний в Ag_2S может быть эффективно использовано для создания адаптивных фильтров, ограничивающих мощность проходящего сквозь них излучения до некоторого постоянного значения. В случае Ag_2S сечение поглощения возбуждающего излучения заряженными локализованными состояниями оказывается существенно выше, чем для межзонных переходов. Поэтому в этом материале наблюдается так называемое обратное насыщающееся поглощение; порог ограничения мощности излучения определяется непосредственно концентрацией локализованных состояний. Для нанокристаллов Ag_2S с помощью методики Z-сканирования были определены пороги ограничения мощности излучения с длиной волны 660 нм, а также представлены схемы энергетических переходов с участием локализованных состояний, качественно объясняющие причину возникновения эффекта.

В заключении подведены итоги работы и сделаны основные выводы.

Научная новизна исследования. Диссертационная работа А.С. Перепелицы составляет оригинальное законченное исследование и содержит новые интересные результаты в области спектроскопии локализованных состояний в наноразмерных структурах, актуальной для целого ряда приложений.

Основными пунктами новизны следует считать:

1. Оригинальные методики синтеза коллоидных КТ CdS и КТ Ag_2S в желатине.
2. Установление новых люминесцентных свойств коллоидных КТ Ag_2S в желатине, которые заключаются в слабой размерной зависимости положения максимума ИК люминесценции и возможности прямого возбуждения соответствующих центров рекомбинации.
3. Для КТ Ag_2S в желатине обнаружено формирование кристаллических ядер (1.8-2.5 нм) и оболочек из желатинатов серебра, обуславливающих несоответствие между размерами и оптическими свойствами.
4. Методом термостимулированной люминесценции для коллоидных КТ CdS и Ag_2S в желатине найдены мелкие локализованные состояния глубиной 0.04 – 0.20 эВ.
5. Для ансамблей коллоидных КТ Ag_2S , диспергированных в желатине, установлен эффект ограничения мощности оптического излучения на длине волны 660 нм с длительностью импульсов 10 мс, возникающий за счет обратного насыщающегося поглощения.

Достоверность результатов диссертации обеспечена тщательным проведением экспериментов с использованием апробированных методик, а также сравнением ряда результатов с имеющимися экспериментальными данными других авторов. Результаты диссертации опубликованы в 6 изданиях, входящих в перечень ВАК РФ (в том числе, *Оптика и спектроскопия*, *Оптический журнал*, *Физика и техника полупроводников*, *Квантовая электроника*), и в журналах, индексируемых базами Web of Science и Scopus (*Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*), а также доложены на российских и международных конференциях. Получен патент РФ на полезную модель и два патента РФ на изобретения.

По диссертационной работе имеется ряд замечаний:

По диссертационной работе имеется ряд замечаний.

1. Размерные зависимости спектрального положения максимумов оптического поглощения нанокристаллов, представленные на рис. 1.3, и основных излучательных переходов, указанных на рисунке 1.11 (стр. 31), рисунке 3.2 (стр. 75) и рисунке 3.9 (стр. 90), представлены в нерепрезентативных координатах. Имело смысл дополнить их графиками, построенными в зависимости от R^{-2} , где R – радиус нанокристалла.

2. Описание используемой аппаратуры выполнено небрежно. В частности, при описании характеристик спектрометра USB2000 автор указывает, что спектрометр «...обеспечивает... разрешение до 0.035 нм (FWHM)» (стр. 63), а затем на стр. 64 приводит, что «...разрешение [составляет] 1.5 нм FWHM». Скорее всего, величина 0.035 нм не соответствует действительности. Далее, при описании источников оптического возбуждения автор использует плотность светового потока, выраженную в числе фотонов, попадающих на единицу площади облучаемой поверхности за единицу времени (стр. 65). Эта характеристика неудобна и очень редко используется в литературе; достаточно было бы привести длину волны возбуждения, оптическую мощность и размеры пучка источника. Кроме того, нигде в тексте не указывается, являются ли источники непрерывными или импульсными. Далее, на стр. 67 автор указывает, что «...использованная аппаратура позволяет регистрировать спектры фотолюминесценции ... с точностью ~4%». Не совсем понятно, чему соответствует эта величина. Используемый в работе монохроматор МДР-4 в видимой области спектра имеет разрешение не хуже 0.1 нм, т.е. относительная точность определения длины волны в спектральной области 500 нм составляет 0.02%. В тексте не приводятся также данные о рабочих скоростях счета использованного фотоумножителя, о скорости его отсчетов в отсутствие сигнала,

а также характеристики АЦП, к которому подключен инфракрасный аналоговый детектор. Отсутствие в тексте диссертации характеристик сигнал/шум не позволяет сделать вывод о точности измерения амплитуды сигнала. В работе полностью отсутствуют данные о калибровке использованного спектроскопического оборудования по интенсивности. Точность установления длины волны монохроматором МДР-4 не вызывает сомнений, однако спектральная характеристика чувствительности всего измерительного комплекса обязательно должна периодически проверяться и калиброваться с помощью калибровочных источников света (абсолютно черного тела). И, наконец, при описании методики Z-сканирования не указывается причина введения в оптическую схему прерывателя (обтюратора). Также не приводится информация о том, какие преимущества дает использование открытой и закрытой апертуры фотоприемника.

3. Глава 4 содержит достаточно обширные данные о результатах термостимулированных измерений люминесценции, о кинетической модели, объясняющей ход термостимулированной зависимости ее интенсивности, и простые оценки по экспериментальным данным характеристик ловушек, отвечающих за возникновение эффекта. Однако в этой же главе результаты кинетических измерений фотостимулированной вспышки люминесценции (см. рисунок 4.1, стр. 102) представлены феноменологически и никак не проанализированы, несмотря на то, что содержат достаточно большой объем информации. В самом деле, поскольку «обнаружено, что для времен возбуждения 10-15 секунд светосумма ФСВЛ выходила на стационарный уровень» (стр. 101), по полной светосумме можно было оценить число ловушек, попавших в пятно возбуждения, и их концентрацию, а по кинетике запасаения энергии – сечение оптического поглощения таких ловушек, или, по крайней мере, скорости захвата в них носителей при УФ возбуждении. По зависимости светосуммы от временного промежутка между окончанием импульса возбуждающего УФ излучения и началом опустошающего ИК возбуждения можно было оценить скорость спонтанной эмиссии носителей из ловушек. По зависимости от времени интенсивности люминесценции при включении опустошающего ИК излучения можно было оценить сечение поглощения ловушек ИК возбуждения. Все эти расчеты полностью согласовывались бы с предложенной кинетической моделью, описывающей термостимулированную люминесценцию. Проведение дополнительных низкотемпературных измерений ФСВЛ позволило бы выявить активационные механизмы спонтанной эмиссии носителей, определить энергии их активации и существенным образом обогатить работу.

4. Предыдущее замечание справедливо и для главы 5, где приведены данные об экспериментальном наблюдении ограничения мощности излучения, пропускаемого через массив нанокристаллов Ag_2S . Автор ограничивается лишь представлением феноменологических данных об интенсивности прошедшего через образец излучения в зависимости от интенсивности падающего излучения. Эту часть также можно было бы развить и дополнить некоторыми оценками в рамках модели, приведенной для объяснения ТСЛ. Поскольку методика Z-сканирования дает информацию о стационарной интенсивности прошедшего излучения, система дифференциальных кинетических уравнений, полученных в параграфе, описывающем ТСЛ, превратилась бы в систему линейных алгебраических уравнений, так как в стационарном случае производные всех населенностей обращаются в 0. Модель, однако, следовало бы дополнить переходами из заряженных ловушек на высшие уровни размерного квантования, что следует из эксперимента. Тогда можно было бы установить соотношение между скоростями оптического межзонного возбуждения и оптически стимулированной эмиссии носителей с заряженных локализованных состояний, а также ряд других характеристик. В случае известной концентрации ловушек, определенной в главе 4, можно было бы оценить сечение их оптического поглощения в заряженном состоянии. Использование единой структуры уровней и одной кинетической схемы для описания всех наблюдаемых оптических свойств нанокристаллов (по крайней мере, для Ag_2S) придало бы работе бóльшую целостность.

5. Квантово-механическое описание размерной зависимости спектров поглощения нанокристаллов в методической части работы (п. 2.3.1, стр. 61) не совсем оправдано; эти данные имело смысл приводить в литературном обзоре.

6. В работе присутствуют технические неточности; в частности, на стр. 47 обнаружено некорректно составленное предложение («В состав установки...»).

Несмотря на указанные выше замечания, работа А.С. Перепелицы отвечает всем требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Исключительную ценность работы составляет синтетическая часть, характеристика полученных наночастиц, а также большой объем экспериментальных результатов оптических измерений.

Практическая значимость. Результаты работы могут быть использованы в фундаментальных и прикладных исследованиях, проводимых в Физическом институте им. П.Н. Лебедева РАН, Институте спектроскопии РАН, Институте общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Институте химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Центре фотохимии РАН, Институте физике твердого тела РАН, а

также в Московском государственном университете, Московском физико-техническом институте, Национальном исследовательском ядерном университете «МИФИ», Санкт-Петербургском государственном университете, Санкт-Петербургском национальном исследовательском университете ИТМО, Воронежском государственном университете и в других университетах и научных центрах.

Работа заслушана и обсуждена на семинаре, а отзыв единогласно одобрен на заседании Ученого совета Отделения оптики ФИАН 1 ноября 2017 г.

Диссертационная работа «*Оптические свойства локализованных состояний в коллоидных квантовых точках сульфидов кадмия и серебра*» Перепелицы Алексея Сергеевича является научно-квалификационной работой на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, в которой на основании выполненных автором исследований изложены новые научно обоснованные технические решения, имеющие существенное значение для развития нанофотоники в нашей стране, что соответствует п. 9 Положения ВАК РФ о порядке присуждения ученых степеней. Автореферат правильно отражает основные результаты и содержание диссертации. Диссертация удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым ВАК РФ к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, а ее автор А.С. Перепелица заслуживает присуждения искомой ученой степени по специальности 01.04.05 - Оптика.

Руководитель
Отделения Оптике ФИАН
доктор физ.-мат. наук



/В. С. Лебедев/

Лебедев Владимир Сергеевич
Телефон: +7 (499) 135-20-28
E-mail: vlebedev@sci.lebedev.ru

Адрес института: 119991 ГСП-1 Москва, Ленинский проспект, д.53, ФИАН.
Сайт института: <http://www.lebedev.ru/ru/>
Электронная почта: postmaster@lebedev.ru

ц/п верно



Начальник
отдела кадров
Ю.С. Мартюшов