

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию  
**Гревцевой Ирины Геннадьевны**  
«Фотопроцессы в коллоидных квантовых точках  $\text{Ag}_2\text{S}$  и их  
гибридных ассоциатах с молекулами красителей»,  
представленную на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук  
по специальности 01.04.05 - оптика

### **Актуальность исследования**

Диссертационная работа Гревцевой И.Г. посвящена изучению фотофизических и фотохимических процессов, обеспечивающих управление люминесценцией в коллоидных квантовых точках сульфида серебра и их гибридных ассоциатах с молекулами органических красителей. Тема данной работы входит в состав наиболее востребованных в настоящее время проблем оптики наноструктурированных материалов, используемых в оптоэлектронике, фотовольтаике, фотокатализе, биологии и биомедицине. Для решения ряда фундаментальных и научно-прикладных задач во всех этих областях науки, как правило, требуются фотостабильные и высоколюминесцентные материалы с управляемыми люминесцентными свойствами. Наиболее перспективными объектами оптики наноструктур для этих целей являются коллоидные квантовые точки. Для них характерно наличие квантово-размерного эффекта, что позволяет перестраивать энергии оптических переходов в широком спектральном диапазоне, варьируя размером частиц одного химического состава. Большинство составов коллоидных квантовых точек изначально представляю собой гибридную структуру, поскольку коллоидный синтез предполагает наличие органической оболочки на интерфейсах квантовых точек. Органические молекулы, включая молекулы красителей, могут выступать не только в качестве поверхностно-активных веществ, контролируя рост, стабильность и растворимость квантовых точек в различных средах, но также могут быть настроены на эффективное участие в фотопроцессах квантовых точек за счет

обмена электронными возбуждениями. Исследования оптических свойств таких объектов, а также процессов, протекающих в них под действием возбуждающего излучения, что приводится в данной работе, является **актуальным** как с точки зрения решения фундаментальной науки, так и с точки зрения прикладного применения квантовых точек и гибридных структур на их основе.

### **Структура диссертации**

Диссертация И.Г. Гревцевой включает введение, 4 главы, заключение и список литературы.

**Во введении** приведено обоснование актуальности диссертационной работы, сформулирована цель и научная новизна исследований, продемонстрирована практическая значимость полученных результатов, даны научные положения, выносимые на защиту. Приведены сведения о основных публикациях и апробации работы.

**В первой главе** представлен анализ современной научной литературы, который свидетельствует об актуальности исследований в данной области, а также обозначен круг нерешенных задач, касающихся фундаментальных закономерностей фотопроцессов в квантовых точках и их гибридных ассоциатов с молекулами красителей с участием локальных уровней структурно-примесных дефектов, имеющих место в коллоидных квантовых точках  $\text{Ag}_2\text{S}$ .

**Во второй главе** представлено описание методик водного синтеза квантовых точек  $\text{Ag}_2\text{S}$  диспергированных в желатине (КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ ) и пассивированных тиогликолевой кислотой (TGA) в условия двух- и однокомпонентного подхода (КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ , КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA-1}$ ), а также результаты исследования структурных свойств приготовленных наночастиц, полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Данные структурных исследований показывают, что используемые методики синтеза позволяют получать квантовые точки  $\text{Ag}_2\text{S}$  средним размером 1.5 – 3.0 нм, обладающие моноклинной кристаллической решеткой. Во второй части

второй главы представлено описание используемых в работе методов УФ и видимой абсорбционной спектроскопии, люминесцентной спектроскопии, время-разрешенной люминесценции, и аппаратуры.

**В третьей главе** приведены результаты исследования фотофизических процессов, определяющих управление люминесценцией квантовых точек  $\text{Ag}_2\text{S}$  при ассоциации с молекулами органических красителей *DEC*,  $\text{TH}^+$ ,  $\text{MB}^+$  и *Ery*, а также данные об условиях фотосенсибилизации синглетного кислорода в присутствии гибридных ассоциатов квантовых точек  $\text{Ag}_2\text{S}$  с молекулами красителя  $\text{MB}^+$ . В первой части третьей главы представлены спектрально-люминесцентные свойства исходных компонентов ассоциатов. Установлено, что смена поверхностного окружения (с желатины на TGA) приводит к изменению положения максимума полосы люминесценции квантовых точек  $\text{Ag}_2\text{S}$  от 1205 нм до 920 нм, что указывает на интерфейсную природу центров люминесценции. Изменение условий кристаллизации КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ , приводит к изменению механизма люминесценции квантовой точки от излучательной рекомбинации (920 нм) к экситонной люминесценции (620 нм).

Во второй части третьей главы представлены оптические свойства гибридных ассоциатов коллоидных квантовых точек  $\text{Ag}_2\text{S}$  с молекулами красителей. Наиболее существенные проявления взаимодействия квантовых точек  $\text{Ag}_2\text{S}$  и молекул красителей наблюдали в спектрах фотолюминесценции. Обнаружена фотосенсибилизация ИК люминесценции квантовых точек  $\text{Ag}_2\text{S}$  (1205 нм и 920 нм) в условия гибридной ассоциации с молекулами  $\text{TH}^+$  и J-агрегатами *DEC* при возбуждении из области поглощения красителей (600-700 нм) за счет резонансного безызлучательного переноса энергии от молекул красителей к центрам рекомбинационной люминесценции. При этом в спектрах возбуждения ИК люминесценции квантовых точек  $\text{Ag}_2\text{S}$  установлены дополнительные области возбуждения ИК люминесценции, совпадающие с полосами поглощения *cis*-J агрегатов *DEC* (632 нм) и мономеров  $\text{TH}^+$  (605 нм). При ассоциации

квантовых точек  $\text{Ag}_2\text{S}$  с молекулами красителей  $\text{MB}^+$  и  $\text{Ery}$  установлено тушение люминесценции обоих компонентов ассоциатов, вызванное фотопереносом электронов и дырок между компонентами гибридных ассоциатов и их разделением.

На основании данных кинетики затухания люминесценции установлено сокращение среднего времени жизни флуоресценции  $\text{TH}^+$  в случае гибридной ассоциации с КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$  и КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ , подтверждающее предположение о Ферстеровском резонансном безызлучательном переносе энергии электронного возбуждения от красителя непосредственно к центру рекомбинационной люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  с эффективностью  $0.41 \pm 0.04$ . Для молекул  $\text{MB}^+$  и  $\text{Ery}$ , находящихся во взаимодействии с КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ , заметные изменения времен жизни люминесценции отсутствуют при значительном тушении их люминесценции, сделан вывод в пользу фотопереноса носителей заряда между компонентами ассоциатов и их разделения. Также продемонстрирована возможность обеспечить условия, в которых происходит восстановление катиона красителя  $\text{MB}^+$  до нейтральной формы  $\text{MB}^0$  при сопряжении с КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}-1$  за счет переноса заряда еще на стадии формирования гибридного ассоциата.

Представлены условия для фотосенсибилизации синглетного кислорода гибридными ассоциатами КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  с молекулами  $\text{MB}^+$  реализуемые при пространственном разделении компонентов ассоциатов, предотвращающем перенос носителей заряда между компонентами ассоциата, конкурирующий с процессом фотосенсибилизации синглетного кислорода.

**В четвертой главе** даны результаты исследований обратимой фотодеградации ИК люминесценции коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$  и КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  под действием возбуждающего люминесценцию излучения с длинами волн 445, 660 и 808 нм, начиная со значений падающей на образец мощности 10 мВт в температурном интервале 77-350 К, за время порядка 20-100 с. Уменьшение температуры образцов КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  от 300 К до 77 К приводит к замедлению процесса деградации интенсивности ИК

люминесценции, что свидетельствует в пользу фотохимической реакции, вызывающей падение интенсивности, протекание которой при 77 К затруднено. Установлено темновое температурное восстановление ИК люминесценции квантовых точек  $\text{Ag}_2\text{S}$  на 65%-75%, происходящее с характерными энергиями активации 0.9 эВ. Сокращение среднего времени жизни ИК люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$  (1205 нм) в результате фотозасветки образца излучением длиной волны 445 нм (100 мВт), приводящей к падению интенсивности люминесценции на 70%, указывает на образование в результате фотохимической реакции новых каналов тушения люминесценции квантовых точек. На основании полученных данных сделано заключение, что в основе обратимой фотодеградации люминесценции свободных и находящихся во взаимодействии с молекулами красителей квантовых точек  $\text{Ag}_2\text{S}$  лежит фотохимический процесс формирования центров безызлучательной рекомбинации за счет начальной стадии фотолиза интерфейсов квантовых точек, предположительно связанного с преобразованием малоатомных кластеров серебра, которые термонеустойчивы.

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

Обоснованность и достоверность полученных в диссертационной работе результатов обеспечивается корректной постановкой исследовательских задач, сопоставлением полученных результатов с данными других авторов. Основные результаты диссертации изложены в работах, опубликованных в журналах, входящих в перечень ВАК и индексируемых в базах *Web of Science* и *Scopus*. Материалы диссертационной работы апробированы на международных и всероссийских научных конференциях.

#### **Новизна научных положений и результатов**

Новизна диссертационной работы заключается в экспериментальном установлении приемов управления параметрами люминесценции ансамблей коллоидных квантовых точек  $\text{Ag}_2\text{S}$  за счет условий кристаллизации

квантовых точек  $\text{Ag}_2\text{S}$ , гибридной ассоциации с молекулами органических красителей различных классов и фотохимических реакций под действием возбуждающего излучения. Новизной обладают также подробно выполненные спектрально-люминесцентные обоснования гибридной ассоциации квантовых точек  $\text{Ag}_2\text{S}$  с молекулами красителей, а также основных стадий и механизмов фотофизических и фотохимических процессов в них, инициируемых под действием возбуждающего излучения. Среди наиболее существенных результатов диссертации считаю необходимым выделить следующие:

1. Фотосенсибилизация ИК люминесценции квантовых точек  $\text{Ag}_2\text{S}$  при ее возбуждении в полосах поглощения сопряженных с ними красителей  $\text{TH}^+$  и *cis*-J-агрегатами *DEC* (600-700 нм), возникающая за счет резонансного безызлучательного переноса энергии от возбужденных молекул красителей к центрам рекомбинационного свечения в квантовых точках.
2. Тушение ИК люминесценции квантовых точек  $\text{Ag}_2\text{S}$  вплоть до ее полной блокировки при ассоциации с молекулами красителей  $\text{MB}^+$  и *Ery*, вызванное фотопереносом электронов и дырок между компонентами гибридных ассоциатов и их разделением.
3. Одновременная фотосенсибилизация синглетного кислорода и детектирование ИК люминесценции коллоидных квантовых точек  $\text{Ag}_2\text{S}$  в условиях гибридной ассоциации КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  с молекулами  $\text{MB}^+$  и пространственного разделения компонентов ассоциата слоем желатины, предотвращающего перенос носителей заряда между компонентами ассоциата.
4. Обратимая фотодеградация ИК люминесценции квантовых точек  $\text{Ag}_2\text{S}$ , свободных и находящихся во взаимодействии с молекулами красителей, в основе которой лежит фотохимический процесс формирования и преобразования центров безызлучательной рекомбинации за счет начальной стадии фотолиза интерфейсов

квантовых точек, предположительно связанного с преобразованием малоатомных кластеров серебра, которые термически нестабильны.

### **Замечания к диссертационной работе**

В результате изучения диссертационной работы возник ряд замечаний:

1. В диссертации очень много сжатых до маленьких размеров рисунков, что затрудняет их восприятие. Например, на рисунке 2.2 (г), где приведено ПЭМ-изображение высокого разрешения КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , крайне сложно рассмотреть наличие межплоскостного расстояния, соответствующего кристаллографической плоскости (031) моноклинной кристаллической решетке  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Исследуемые в работе спектры оптического поглощения и фотолюминесценции также можно было бы представить в более крупном размере, особенно, например, рисунки 3.12, 3.18, 3.21.

2. В работе предложен механизм излучательной рекомбинации в КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$ . Однако исследованию механизма свечения ансамблей КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  уделено мало внимания, особенно влиянию на спектр фотолюминесценции тиогликолевой кислоты, а также возможности прямого возбуждения центров люминесценции.

3. При проведении исследований спектров оптического поглощения и фотолюминесценции образцов КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  в различном поверхностном окружении, включая гибридную ассоциацию с органическими молекулами красителей, на графиках не указаны ошибки прямых измерений.

4. На рисунке 3.26 в схеме обмена электронным возбуждением между компонентами ассоциатов коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Gel}$  с молекулами  $\text{MB}^+$  допущена ошибка в изображении фотопереноса носителей заряда между квантовой точкой и молекулой  $\text{MB}^+$ .

### **Общая характеристика диссертационной работы**

Отмеченные замечания не снижают общей положительной оценки диссертационной работы. Диссертация Гревцевой Ирины Геннадьевны «Фотопроцессы в коллоидных квантовых точках  $\text{Ag}_2\text{S}$  и их гибридных ассоциатах с молекулами красителей» является законченной научно-



квалификационной работой. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Диссертационная работа «Фотопроцессы в коллоидных квантовых точках  $Ag_2S$  и их гибридных ассоциатах с молекулами красителей» соответствует всем требованиям ВАК к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук (п. 9 «Положения о порядке присвоения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013 г. ред. от 28.08.2017 г.) и паспорту специальности 01.04.05 – «Оптика», а ее автор – Гревцева Ирина Геннадьевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05 – «Оптика»

Кандидат физико-математических наук, доцент,  
доцент кафедры физики и химии ВУНЦ ВВС  
«Военно-воздушная академия им. профессора  
Н.Е.Жуковского и Ю.А.Гагарина» (г. Воронеж)  
394064 Воронеж, ул. Старых Большевиков, 54а  
[minakov\\_d\\_a@mail.ru](mailto:minakov_d_a@mail.ru); (8473) 258-83-38



**Минаков Дмитрий Анатольевич**

Подпись Минакова Д.А. заверяю.

Ученый секретарь ученого совета



**Томилов А.А.**