

ОТЗЫВ

официального оппонента Трофимова Алексея Владиславовича на диссертацию Кацабы Алексея Викторовича «Поверхностные состояния и оптические свойства коллоидных нанокристаллов халькогенидов кадмия», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05 — Оптика

Диссертация А.В. Кацабы относится к современной области оптики и посвящена исследованию оптических и люминесцентных свойств полупроводниковых нанокристаллов халькогенидов кадмия, а также установлению вклада поверхностных состояний нанокристаллов в указанные свойства.

Полупроводниковые коллоидные нанокристаллы являются новыми люминесцентными материалами, обладающими уникальными оптическими характеристиками. Возможность перестройки длины волны излучения нанокристаллов за счет изменения их формы и размеров открывает новые пути применения таких объектов в современных светоизлучающих устройствах, повышая их эффективность и экономичность. Низкая себестоимость техники синтеза и ее масштабируемость позволяют изготавливать люминесцентные устройства для современных приложений, таких как отображение информации на экранах мобильных телефонов, дисплеях и т.д., в промышленных масштабах.

Несмотря на то, что нанокристаллы халькогенидов кадмия являются эффективными эмиттерами света, и в них реализуется так называемое фононное бутылочное горло, существенным образом ограничивающее вероятность электрон-фононного взаимодействия и возникновение безызлучательных процессов релаксации, эффективность их люминесценции оказывается ограниченной из-за влияния развитой поверхности наночастиц. В самом деле, соотношение количества атомов поверхности и объема для нанокристаллов оказывается существенным, что приводит к локализации носителей заряда, формированию Оже-процессов релаксации и к общему уменьшению эффективности излучения. Большинство синтетиков нанокристаллов решали проблему снижения эффективности люминесценции наночастиц наращиванием всевозможного типа оболочек. В то же время в погоне за общей эффективностью исследователи не ставили вопрос, каковы же конкретные механизмы, ответственные за ее снижение, и при каких условиях возникают процессы Оже-рекомбинации. Изучение феномена мерцающей люминесценции стало отдельным направлением исследований, но здесь вопрос о механизмах релаксации оказался открытым. Решению такой актуальной проблемы, как установление механизмов релаксации с участием поверхностных состояний в коллоидных нанокристаллах, и посвящена диссертация Алексея Викторовича Кацабы.

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы и изложена на 116 страницах. Список литературы содержит 140 наименований.

Во введении представлена необходимая и информативная справка об оптических свойствах полупроводниковых нанокристаллов. Здесь же обоснована актуальность

предпринятых диссертантом исследований в области люминесценции нанокристаллов халькогенидов кадмия и влияния на нее дефектов поверхности. Сформулированы цели и задачи работы, положения, выносимые на защиту, а также научная новизна и практическая значимость полученных результатов. Наконец, указан личный вклад автора, представлен список публикаций по теме диссертации и информация об апробации работы на конференциях и семинарах.

В первой главе приведен обзор литературы по тематике диссертации. Даны основные сведения о механизмах люминесценции полупроводниковых нанокристаллов, рассмотрены реализации режимов сильного, слабого и промежуточного конфайнмента; описано историческое развитие методов коллоидного синтеза нанокристаллов и способов увеличения их квантового выхода. Представлена информация о методах исследования примесных состояний в объемном полупроводнике и обсуждена применимость этих методов к наноразмерным структурам. В результате анализа литературы был сделан вывод об отсутствии достоверных методов определения основных характеристик дефектных и поверхностных состояний в ансамбле коллоидных нанокристаллов халькогенидов кадмия.

Вторая глава посвящена исследованию центров люминесценции в коллоидных нанокристаллах CdS. Приведены данные о технике синтеза и характеризации нанокристаллов, описаны экспериментальные методики измерения спектров и кинетики люминесценции нанокристаллов, а также температурных зависимостей этих характеристик. Далее представлены и проанализированы спектрально-люминесцентные свойства наночастиц CdS в разных температурных условиях, обоснована процедура деконволюции спектров на основе данных о кинетических зависимостях люминесценции. На основании полученных результатов построена кинетическая модель релаксации, учитывающая наличие дополнительных уровней, ассоциированных с поверхностными состояниями, и объясняющая как вид кинетических зависимостей, так и структуру спектров люминесценции нанокристаллов CdS при различных температурах. В результате анализа результатов определены основные характеристики ловушек и сделаны выводы об их природе.

В третьей главе представлены результаты исследования запасающих электронных состояний, непосредственным образом не участвующих в процессе люминесценции, но отражающихся на ней косвенным образом. В качестве объекта исследований был выбран новый класс коллоидных наночастиц — нанопластины CdSe с толщинами в нескольких атомных слоях. Экспериментально продемонстрировано, что в спектре люминесценции наблюдается не только экситонный максимум, но и широкая полоса, отвечающая люминесценции с участием поверхностных состояний. Исследование люминесценции нанокристаллов при различных температурах показало, что ее интенсивность в процессе нагрева изменяется и имеет два хорошо выраженных максимума. Для объяснения такого эффекта была предложена кинетическая модель, в основе которой лежит каскадный механизм возбуждения ловушек, предполагающий сначала термический, а затем — оптический механизм возбуждения. Значимым фундаментальным результатом настоящей

главы являются полученные в рамках модели данные об энергетической плотности состояний таких ловушек в нанопластинах CdSe.

Четвертая глава посвящена исследованию возникновения дополнительного канала безызлучательной релаксации возбуждения в нанокристалле за счет Оже-рекомбинации. Объектом исследования выступали нанокристаллы CdSe, пассивированные олеиновой кислотой. В основе этой части работы лежит эксперимент по исследованию зависимости интенсивности фотолюминесценции ансамбля нанокристаллов CdSe от температуры при охлаждении и нагреве образца при постоянном оптическом возбуждении. Для указанного типа наночастиц было обнаружено, что интенсивность люминесценции при нагреве и охлаждении отличается и наблюдается гистерезис. Этот гистерезис был объяснен локализацией одного из носителей заряда в ловушке и возникновением безызлучательного канала релаксации, связанного с Оже-рекомбинацией с участием оставшегося второго носителя. В результате моделирования были установлены характеристики запасающей ловушки и проведено сопоставление полученных результатов с данными, имеющимися в литературе. Основными результатами этой главы являются как непосредственное определение характеристик ловушек, приводящих к возникновению безызлучательной релаксации, так и новая экспериментальная методика, позволившая довольно легко установить эти характеристики.

Пятая глава существенным образом подкрепляет результаты, приведенные в главе 4, и посвящена исследованию оптически стимулированной деградации интенсивности люминесценции нанокристаллов CdSe/ZnS при различных температурах. В рамках главы проведен очень простой и красивый эксперимент, когда измерялась зависимость интенсивности люминесценции наночастиц при постоянном оптическом возбуждении, которое перекрывалось на достаточно продолжительное время (порядка секунд). В результате было установлено, что интенсивность люминесценции постепенно снижается со временем, однако временное отключение возбуждения приводит к тому, что интенсивность при следующем включении скачкообразно возрастает и только после этого релаксирует. При низких же температурах скачкообразное увеличение интенсивности не наблюдалось. Эти результаты непосредственно свидетельствуют о наличии в нанокристаллах CdSe/ZnS запасающих ловушек, приводящих к появлению процессов безызлучательной релаксации за счет Оже-рекомбинации, и позволили определить характерные скорости захвата и эмиссии носителей заряда при разных температурах. Показано, что наблюдаются обратимый и необратимый процессы деградации, определены их характерные времена и установлены механизмы возникновения.

В заключении сформулированы основные результаты диссертационной работы.

Достоверность и обоснованность результатов исследований, выводов диссертации и положений, выносимых на защиту, не вызывают сомнений. Полученные автором экспериментальные данные поддержаны теоретическим анализом и моделированием и во многом дополняют имеющиеся в литературе сведения о влиянии поверхностных состояний на оптические и люминесцентные свойства коллоидных нанокристаллов халькогенидов кадмия. Результаты апробированы автором на многочисленных

конференциях и опубликованы в ведущих физических изданиях. По материалам диссертации опубликовано 17 печатных работ, 6 из которых - в журналах, рекомендованных ВАК и индексируемых в базах Web of Science и Scopus, 11 — в тезисах конференций.

Научная и практическая значимость диссертационной работы заключается в том, что ее результаты могут быть использованы для создания источников света нового поколения, обладающих как узкополосной, так и широкополосной люминесценцией. Данные о свойствах поверхностных состояний нанокристаллов могут быть использованы при разработке сенсоров следов газов и жидкостей. Информация о ловушках носителей зарядов в нанокристаллах является крайне важной для создания фотодетекторов. Кроме того, в рамках диссертационной работы разработаны оригинальные методы исследования нанокристаллов, которые позволяют получить информацию о типе, структуре и характеристиках поверхностных состояний и могут быть применены для характеристики синтезируемых наночастиц в лабораторных и промышленных условиях.

Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Физическом институте им. П.Н. Лебедева Российской академии наук. Все основные результаты получены А.В. Кацабой лично либо при его непосредственном участии.

Переходя к общей оценке диссертационной работы, следует отметить, что А.В. Кацаба выполнил большое и интересное исследование люминесцентных свойств коллоидных нанокристаллов халькогенидов кадмия и влияния на них поверхностных состояний. Представленные в диссертации материалы свидетельствуют об авторе как о высококвалифицированном научном работнике, в полной мере владеющем как техникой эксперимента, так и методами численной обработки полученных результатов и их моделирования. Диссертация написана хорошим литературным языком и практически свободна от стилистических и грамматических ошибок. К качеству рукописи и оформлению работы существенных замечаний нет.

Несмотря на общую положительную оценку работы, имеются следующие замечания:

1. Обзор литературы (глава 1) написан очень хорошо и интересно читается, однако выводы обзора выглядят несколько размыто. Было бы желательным выделить выводы в отдельный параграф и четко их структурировать.

2. В главе 3 автор после изложения модели термостимулированной люминесценции сразу же приводит выводы этой части работы. Было бы уместно провести обсуждение полученных результатов. Более того, поскольку в главе 3 автор вводит ловушки с каскадным возбуждением, было бы интересно провести сопоставление таких типов ловушек с аналогичными ловушками в других материалах.

3. Замечания технического характера: (а) в обзоре литературы появление соотношения (1.3) я бы сопроводил ссылкой на конкретный литературный источник или же привел бы приближения формы потенциала, позволяющие получить данное соотношение, (б) аббревиатура SILAR впервые приводится на стр. 25, а ее расшифровка

(successive ion layer adsorption and reaction) дается лишь на стр. 27, (в) выражение «...излучательная рекомбинация трионов все же оказывается ярче ...» (стр. 29) не слишком удачно, (г) рисунок 4.4 появляется в диссертации над заключительными абзацами раздела 4.3.1, а впервые упоминается и обсуждается в разделе 4.3.2.

Перечисленные замечания никоим образом не уменьшают ценность работы А.В. Кацабы. Работа производит очень сильное впечатление как высоким качеством, так и важностью полученных результатов. В рамках данного исследования было впервые показано наличие каскадно возбуждаемых ловушек в коллоидных нанокристаллах халькогенидов кадмия, проделана большая работа по разработке новых экспериментальных методик и осмыслению полученных результатов. Диссертационная работа оказалась уникальна в том плане, что автор вышел за пределы имеющихся экспериментальных техник и сумел не только поставить эксперимент, но и осмыслить его без привязки к имеющимся стандартным схемам.

Автореферат диссертации полно и объективно отражает ее содержание, а положения, выносимые на защиту, соответствуют основным результатам работы.

Диссертация Кацабы Алексея Викторовича «Поверхностные состояния и оптические свойства коллоидных нанокристаллов халькогенидов кадмия» представляет собой законченную научно-квалификационную работу, которая удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным Положением о присуждении ученых степеней, утвержденным Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года, а ее автор, Кацаба Алексей Викторович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05 — Оптика.

Официальный оппонент:

Заместитель директора по науке Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук (ИБХФ РАН), заведующий лабораторией фото- и хемилюминесцентных процессов ИБХФ РАН

доктор химических наук  Трофимов Алексей Владиславович

«01» июня 2021 г.

119334, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4, ИБХФ РАН

Телефон: +7 (495) 939-73-58

E-mail: avt_2003@mail.ru



Список основных научных публикаций заместителя директора по науке Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук (ИБХФ РАН), заведующего лабораторией фото- и хемилюминесцентных процессов ИБХФ РАН, доктора химических наук Трофимова Алексея Владиславовича по теме диссертации Кацабы Алексея Викторовича «Поверхностные состояния и оптические свойства коллоидных нанокристаллов халькогенидов кадмия», представленной к защите на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05 — Оптика:

1. Yu.B. Tsaplev, V.A. Lapina, **A.V. Trofimov**, Fluorescence of curcumin in alkaline dimethyl sulfoxide and the effects of alkali metal cations on it, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2021**, 405, 112967.
2. Yu.B. Tsaplev, **A.V. Trofimov**, Potassium superoxide as an intricate source of superoxide anion. Elucidating the composition of its samples in dimethyl sulfoxide by reactions with (5,10,15,20-tetraphenylporphinato)manganese(III) chloride and curcumin, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2021**, 251, 119425.
3. Yu.B. Tsaplev, V.A. Lapina, **A.V. Trofimov**, Curcumin in dimethyl sulfoxide: Stability, spectral, luminescent and acid-base properties, *Dyes and Pigments* **2020**, 177, 108327.
4. Ю.А. Кальвинковская, Ю.Б. Цаплев, **А.В. Трофимов**, А.А. Романенко, С.Б. Бушук, Т.А. Павич, В.А. Лапина, Анизотропия и спектроскопические свойства комплексов молекул мезо-тетра(4-карбокисфенил)порфирина с алмазными наночастицами, *Оптика и спектроскопия* **2020**, 128, 1363-1368.
5. Ю.Б. Цаплев, **А.В. Трофимов**, Хемилюминесценция при автоокислении люминола в диметилсульфоксиде. Кинетические эффекты щелочей, тушение нитросиним тетразолием и снятие тушения пероксидом водорода, *Журнал физической химии* **2020**, 94, 1716-1722.
6. Ю.Б. Цаплев, Р.Ф. Васильев, В.Д. Кънчева, **А.В. Трофимов**, Совместная хемилюминесценция лопина и люминола в присутствии пероксида водорода и гемина, *Химическая физика* **2020**, 39 (6), 7-12.
7. G.F. Fedorova, V.A. Lapina, V.A. Menshov, V.V. Naumov, **A.V. Trofimov**, Yu.B. Tsaplev, R.F. Vasil'ev, O.I. Yablonskaya, Updating the chemiluminescence oxygen-aftereffect method for determining the rate constant of the peroxy-radical self-reaction: Oxidation of Cyclohexene, *Photochemistry and Photobiology* **2019**, 95, 780-786.
8. Н.Г. Бердникова, А.Е. Донцов, М.В. Ерохина, П.П. Зак, В.А. Лапина, А.Г. Масютин, В.А. Меньшов, В. В. Наумов, Г. Е. Онищенко, Т.А. Павич, П.П. Першукевич, Н.Л. Сакина, **А.В. Трофимов**, Н.Н. Трофимова, Ю.Б. Цаплев, О.И. Яблонская, Комплексы наноалмазов с кумарином: спектрально-люминесцентные свойства и взаимодействие с макрофагами, *Химическая физика* **2019**, 38 (12), 48-53.

9. V.A. Lapina, T.A. Pavich, P.P. Pershukevich, **A.V. Trofimov**, N.N. Trofimova, Yu.B. Tsaplev, P.P. Zak, Exploring the utility of coumarins-based luminescent spectra converters, *Journal of Physical Organic Chemistry* **2017**, *30*, e3731.
10. П.П. Зак, В.А. Лапина, Т.А. Павич, **А.В. Трофимов**, Н.Н. Трофимова, Ю.Б. Цаплев, Люминесцентные материалы для современных источников света, *Успехи химии* **2017**, *86*, 831-844.