

ОТЗЫВ
официального оппонента на диссертационную работу
Селюкова Александра Сергеевича
«Оптические свойства коллоидных полупроводниковых
нанокристаллов CdSe планарной геометрии»,
представленную на соискание ученой степени кандидата физико-
математических наук по специальности
01.04.05 – оптика

Одним из современных направлений исследования оптики наноструктур является разработка принципов управления оптическими свойствами нанокристаллических систем за счет изменения их геометрии и размеров. Возможные варианты геометрии коллоидных нанокристаллов не ограничиваются лишь сферическими наночастицами. В последние годы большой интерес проявляется к полупроводниковым нанокристаллам планарной геометрии (2D нанокристаллы, нанопластины, нанодиски, квантовые ямы) на основе халькогенидов кадмия.

Ожидается, что планарные нанокристаллы позволят вывести технологию гибридных органических светоизлучающих диодов (ОСИД) на новый уровень, увеличив их внешнюю квантовую эффективность и цветовой охват. За последнее десятилетие с момента первого успешного синтеза коллоидных полупроводниковых планарных наночастиц, в том числе на основе халькогенидов кадмия, прикладных работ с их использованием по-прежнему достаточно мало. В данный момент, существуют лишь единичные работы, посвящённые изучению свойств коллоидных полупроводниковых 2D эмиттеров на основе халькогенидов кадмия в составе ОСИД.

Фундаментальной проблемой на пути эффективного использования оптических свойств таких объектов является задача однозначного понимания спектральных, люминесцентных и нелинейно-оптических закономерностей в планарных нанокристаллах, полученных коллоидным синтезом при изменении их геометрических размеров, особенно включая закручивание в свитки. В научной литературе эти вопросы рассмотрены не в полной мере. Таким образом, исследование оптических свойств нового класса низкоразмерных объектов – полупроводниковых нанокристаллов CdSe планарной геометрии, в том числе наносвитков CdSe, приготовленных в условиях коллоидного синтеза, а также выяснение перспектив использования таких нанокристаллов в качестве излучающих центров в составе гибридных органо-неорганических светоизлучающих диодов, является **актуальной задачей.**

Диссертационная работа Селюкова Александра Сергеевича состоит из Введения, 4 глав, Заключение и списка цитируемой литературы, содержащего 134 наименования, а также включает в себя 34 рисунка и 3 таблицы. Объём работы составляет 103 страницы.

Автореферат полностью соответствует содержанию диссертационной работы.

Во **Введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулирована цель и поставлены задачи работы, обоснованы научная новизна и практическая ценность работы, приведены положения, выносимые на защиту, сведения об апробации результатов, обозначен личный вклад автора.

Первая глава содержит литературный обзор, в котором освещено теоретическое описание свойств полупроводниковых 2D квантово-размерных структур, приведены сведения о техниках синтеза таких объектов, изложены известные данные о коллоидных нанопластинах и наносвітках CdSe, рассмотрены работы, посвящённые созданию ОСИД с полупроводниковыми 2D наноструктурами.

Во **второй главе** детально описаны проведённые в рамках работы оптические эксперименты, направленные на изучение оптического поглощения, спектральных и кинетических характеристик фотолюминесценции, а также нелинейно-оптического отклика изучаемых объектов, представлены сведения об их синтезе, структурной и морфологической характеристике, изложена использованная технология изготовления органических светоизлучающих диодов с полупроводниковыми нанокристаллами, приведена методика цветовой характеристики фото- и электролюминесценции.

Третья глава посвящена изучению спектральных, кинетических и нелинейно-оптических свойств нанопластин и наносвітков CdSe. Для 2D нанокристаллов CdSe с кубической кристаллической структурой с дискретно варьируемой в диапазоне 1.2–1.8 нм (3–5 монослоёв CdSe) толщиной и продольными размерами 20–70 нм получены спектры поглощения с парными экситонными особенностями, соответствующим квантовым ямам, а также спектры фотолюминесценции с узкими линиями экситонной люминесценции и широкими полосами люминесценции дефектов. При этом положения максимумов в спектрах дискретно изменялись в зависимости от толщины нанопластин, что наглядно иллюстрирует возникающий в них эффект размерного квантования. В главе приводятся результаты кинетических измерений для 2D нанокристаллов, демонстрирующие малые времена релаксации возбуждения в таких объектах. Наряду с плоскими

наночастицами все перечисленные исследования также проведены для спиралевидных структур типа свитка, полученных при сворачивании нанопластин. Кроме того, для коллоидного раствора планарных нанокристаллов CdSe был изучен нелинейно-оптический отклик и обсуждена его природа, была определена нелинейная добавка к показателю преломления, величина которой составила $\Delta n_{2D} = -1.2 \cdot 10^{-2}$. На всех этапах исследования проводилось сравнение полученных результатов со свойствами сферических квантовых точек CdSe. Для планарных нанокристаллов было также проведено колориметрическое исследование. Основываясь на результатах работ, проделанных в настоящей главе, автор формулирует рекомендации по использованию изученных нанопластин в составе светоизлучающих устройств.

В четвёртой главе изучена электролюминесценция нанопластин CdSe толщиной 1.5 нм. При создании светодиодов была проведена оптимизация их структуры, что позволило получить преимущественно электролюминесценцию планарных нанокристаллов и обосновать данный факт. В итоге был продемонстрирован образец, излучавший на длине волны 515 нм при рабочем напряжении 5.5 В, проявлявший красный сдвиг относительно фотолюминесценции нанопластин (максимум 508 нм). Для всех образцов, полученных в ходе оптимизации структур светодиодов, исследованы вольт-амперные характеристики и обсуждены их характерные особенности и отличия.

В Заключение сформулированы основные выводы диссертационной работы.

Научная новизна работы состоит в получении новых закономерностей в спектральных и электрофизических свойствах 2D нанокристаллов и наносвитков CdSe, а также в кинетике люминесценции и нелинейно-оптических свойствах.

В частности, показано, что планарные нанокристаллы CdSe обладают узкими с полушириной 10 нм линиями экситонной люминесценции, положение максимумов которых варьируется с изменением толщины нанокристаллов от 3 до 5 монослоёв CdSe. Установлены малые времена жизни такой люминесценции, не превышающие 2 нс. В спектрах люминесценции найдены широкие рекомбинационные полосы, обладающие сильной размерной зависимостью.

Для полупроводниковых нанокристаллов CdSe планарной геометрии впервые обнаружен красный сдвиг максимума фотолюминесценции при их сворачивании в спиралевидные структуры типа свитка, обусловленный возникновением внутренних полей, связанных с механическими

напряжениями при скручивании. Показано, что сворачивание нанопластин в свитки не влияет на время жизни возбуждённых состояний в них.

Для коллоидных растворов планарных нанокристаллов CdSe обнаружен фотоиндуцированный нелинейно-оптический отклик. Величина фотоиндуцированной добавки к показателю преломления оказалась сопоставима с соответствующей величиной для сферических нанокристаллов. Установлено, что абберационные картины, полученные в дальней зоне, соответствуют Гауссовому (нетепловому) распределению фотоиндуцированной добавки к показателю преломления в среде, что подтверждается расчетами с использованием интеграла Френеля-Кирхгоффа.

Впервые обнаружено и объяснено значительное уширение спектра электролюминесценции планарных нанокристаллов CdSe по сравнению с их фотолуминесценцией.

Впервые произведена оценка хроматических координат для нанопластин CdSe толщиной 3, 4 и 5 монослоёв и показано, что эти люминофоры могут существенно расширить цветовой охват по сравнению со стандартным цветовым пространством sRGB.

Впервые продемонстрированы возможности планарных нанокристаллов CdSe как активных излучающих элементов в гибридных органико-неорганических светоизлучающих диодах

Постановка задач диссертации и выполненные исследования основаны на критическом анализе научной литературы в рамках сформулированных целей и задач. Основные положения, выносимые на защиту и выводы диссертации, не противоречат общим представлениям в рассматриваемой области науки. Используемые методики и подходы основываются на общеизвестных законах и представлениях и не вызывают сомнений. Достоверность обсуждаемых экспериментальных результатов обеспечивается применением высокоточного современного лабораторного оборудования, современных методов регистрации и обработки данных. Достоверность полученных результатов подтверждается апробацией основных результатов на конференциях и семинарах, в опубликованных работах, 5 из которых изданы в рецензируемых журналах, индексируемых в базах Web of Science и Scopus. Таким образом, **обоснованность и достоверность** результатов и выводов следует считать высокой.

Научная значимость результатов заключается в существенном развитии представлений о фундаментальных закономерностях процессов изучения оптических и электрофизических свойств планарных скрученных в свитки нанокристаллов, а также динамики релаксации возбуждённого состояния в этих нанокристаллах. Выполнено сопоставление полученных результатов со

свойствами полупроводниковых сферических нанокристаллов CdSe. Получены закономерности формирования нелинейно-оптического отклика от планарных нанокристаллов CdSe.

Полученные в работе результаты представляют значительный **практический интерес** с точки зрения разработки новых гибридных органико-неорганических светоизлучающих диодов для создания более долговечных и экономичных дисплеев с расширенным цветовым охватом, основанных на новом классе полупроводниковых низкоразмерных эмиттеров, а также технологичных полупроводниковых устройств, таких как нелинейно-оптические затворы, переключатели и нанофотонные интегральные схемы.

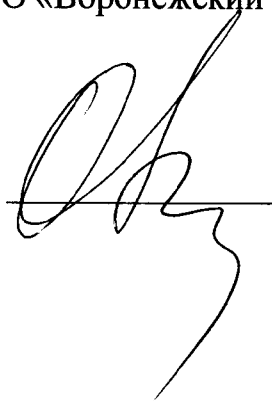
Замечания по диссертации:

1. В работе не обсуждается механизм люминесценции в широких рекомбинационных полосах свечения нанопластин CdSe, несмотря на то, что отмечается сильная размерная зависимость их максимумов. Дополнение этой зависимости анализом спектрального распределения кинетики люминесценции в пределах исследуемых полос позволило бы практически однозначно судить о механизме рекомбинации.
2. Диссертанту следовало бы более подробно рассмотреть физические причины значительного красного сдвига максимума экситонных полос свечения нанопластин CdSe при формировании оболочек из CdS и CdZnS.
3. Установленный факт замедления кинетики экситонной люминесценции нанопластин CdSe с ростом их толщины от 3 до 5 монослоев в диссертации объясняется существенным влиянием дефектов. Однако механизм такого влияния подробно не изложен.
4. В работе не обнаружено обоснования однозначности сопоставления оптических свойств нанопластин CdSe средней толщиной 1.5 нм с оптическими свойствами сферических квантовых точек радиусом 2.1 нм.
5. Для подтверждения нетепловой природы наблюдаемой нелинейной рефракции выполняется сравнение времен установления нелинейности и возникновения тепловой линзы. Однако автору следовало бы уточнить характерные времена исчезновения тепловой динамической линзы, инерционность которой, по-видимому, обеспечивает свой вклад в наблюдаемую картину нелинейной рефракции.

Сделанные замечания не снижают **общего положительного впечатления** о работе. Результаты диссертационной работы Селюкова Александра Сергеевича по научной новизне, практической значимости, актуальности решенных задач и объему проведенных исследований **соответствуют требованиям**, предъявляемым к кандидатским диссертациям

«Положением о присуждении ученых степеней», утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842. Диссертант заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05 – оптика.

Овчинников Олег Владимирович
доктор физико-математических наук, профессор,
заведующий кафедрой оптики и спектроскопии
физического факультета ФГБОУ ВО «Воронежский
государственный университет»



О.В. Овчинников

394006, г. Воронеж,
Университетская площадь, 1
тел.: +7 473 220-87-80,
e-mail: ovchinnikov_o_v@rambler.ru

Подпись Овчинникова О.В. удостоверяю:
Учёный секретарь ФГБОУ ВО «Воронежский
государственный университет»,
кандидат экономических наук



К.Н. Васильева

« 27 » ноября 2017 года

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ

официального оппонента **Овчинникова Олега Владимировича** по тематике защищаемой диссертации **Селюкова Александра Сергеевича** «**Оптические свойства коллоидных полупроводниковых нанокристаллов CdSe планарной геометрии**», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности **01.04.05 – оптика**, в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет:

1. Boltsev, G. S., Sobirov, B., Reyimbaev, S., Sherniyozov, H., Usmanov, T., Smirnov, M. S., Ovchinnikov, O. V., Grevtseva, I. G., Kondratenko, T. S., Shihaliev, H. S. & Ganeev R. A. Nonlinear optical characterization of colloidal solutions containing dye and Ag₂S quantum dot associates //Applied Physics A. – 2016. – Т. 122. – №. 12. – С. 999.
2. Klyuev, V. G., Volykhin, D. V., Ovchinnikov, O. V., & Pokutnyi, S. I. Relationship between structural and optical properties of colloidal Cd_xZn_{1-x}S quantum dots in gelatin //Journal of Nanophotonics. – 2016. – Т. 10. – №. 3. – С. 033507-033507.
3. Latyshev, A. N., Ovchinnikov, O. V., Klyuev, V. G., Smirnov, M. S., & Stasel'ko, D. I. Photostimulated luminescence flash: from scientific photography to photonics of nanostructured materials //Optics and Spectroscopy. – 2013. – Т. 114. – №. 4. – С. 544-553.
4. Ovchinnikov, O. V., Smirnov, M. S., Latyshev, A. N., Perepelitsa, A. S., Korolev, N. V., Shatskih, T. S., & Starodubtcev, S. E. The nature of the luminescence-flash photostimulation spectra in CdS quantum dots //Journal of Optical Technology. – 2013. – Т. 80. – №. 7. – С. 415-420.
5. Ovchinnikov, O. V., Smirnov, M. S., Shapiro, B. I., Shatskikh, T. S., Latyshev, A. N., Mien, P. T. H., & Khokhlov, V. Y. Spectral manifestations of hybrid association of CdS colloidal quantum dots with methylene blue molecules //Optics and Spectroscopy. – 2013. – Т. 115. – №. 3. – С. 340-348.
6. Smirnov, M. S., Stasel'ko, D. I., Ovchinnikov, O. V., Latyshev, A. N., Baganov, O. V., Tikhomirov, S. A., & Perepelitsa, A. S. Decay of electronic excitations in CdS and CdS/ZnS colloidal quantum dots: spectral and kinetic investigations //Optics and Spectroscopy. – 2013. – Т. 115. – №. 5. – С. 651-659.
7. Korolev, N. V., Smirnov, M. S., Ovchinnikov, O. V., & Shatskikh, T. S. Energy structure and absorption spectra of colloidal CdS nanocrystals in gelatin matrix //Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures. – 2015. – Т. 68. – С. 159-163.

8. Ovchinnikov, O. V., Smirnov, M. S., Shapiro, B. I., Dedikova, A. O., & Shatskikh, T. S. Spectroscopic manifestations of hybrid association of CdS colloidal quantum dots with J-aggregates of a thiatrimethine cyanine dye //Optics and Spectroscopy. – 2015. – T. 119. – №. 5. – C. 744-753.
9. Pokutnyi, S. I., Ovchinnikov, O. V., & Kondratenko, T. S. Absorption of light by colloidal semiconductor quantum dots //Journal of Nanophotonics. – 2016. – T. 10. – №. 3. – C. 033506-033506.