УТВЕРЖДАЮ

Ио директора
Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Института проблем химической физики
Российской академии наук (ИПХФ РАН),
Доктор физико-математических наук

Ломоносов Игорь Владимирович

«20» мая 2021 г.

Отзыв ведущей организации
на диссертационную работу 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

Актуальность темы исследования

Диссертационное исследование Кацабы А.В. направлено на установление влияния поверхностных состояний на люминесцентные свойства коллоидных нанокристаллов халькогенидов кадмия. Нанокристаллы на основе халькогенидов кадмия являются перспективными материалами для создания новых устройств фотоники и оптоэлектроники — источников света, включающих также источники одиночных фотонов, люминесцентных маркеров для применения в медицине и биологии, фотодетекторов, лазеров и пр. Несмотря на то, что в настоящее время в литературе представлены

общепринятые подходы, достаточно хорошо описывающие экситонную люминесценцию нанокристаллов, в частности, модели сильного, слабого и промежуточного конфайнмента, у наночастиц зачастую проявляются достаточно интенсивные полосы люминесценции, связанные с поверхностными состояниями, а также существуют дополнительные состояния, ограничивающие квантовый выход люминесценции. Описание роли поверхностных состояний в литературе представлено достаточно скудно и в очень ограниченном количестве работ, поскольку здесь нет общепринятых моделей и интерпретация результатов достаточно трудоемка. Поэтому любое исследование, направленное на систематизацию данных о люминесцентных свойствах поверхностных состояний в нанокристаллах халькогенидов кадмия, их роли в процессах излучательной рекомбинации, а также в появлении каналов безызлучательной релаксации энергии электронного возбуждения и возникновении процессов оптически стимулированной деградации люминесцентных свойств наночастиц, является весьма актуальным. Именно этому посвящена диссертационная работа А.В. Кацабы.

Структура и содержание диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, благодарностей, списка работ по теме диссертации, списка литературы, списка рисунков. Работа изложена на 116 страницах машинописного текста, содержит 24 рисунка. Список литературы включает 140 наименований.

Во введении обоснована актуальность исследования, научная новизна и практическая значимость полученных результатов. Сформулированы цели, задачи работы и научные положения, выносимые на защиту. Указан личный вклад автора, представлена апробация работы на конференциях и семинарах.

В первой главе представлен обзор литературы по тематике диссертации. Кратко изложены основные модели, описывающие экситонную люминесценцию в нанокристаллах; представлена историческая справка о развитии методов синтеза и совершенствовании люминесцентных характеристик нанокристаллов. Поставлен вопрос о влиянии поверхностных состояний и типа пассиватора поверхности на люминесценцию

нанокристаллов. Описаны стандартные методы детектирования запасающих ловушек в полупроводниках, рассмотрено их потенциальное применение к полупроводниковым нанокристаллам и поставлен вопрос о необходимости разработки новых методик, которые могли бы позволить провести детектирование и установление физических свойств ловушечных состояний в нанокристаллах.

Вторая глава диссертации посвящена исследованию центров люминесценции в коллоидных нанокристаллах CdS, покрытых пассиватором на основе олеиновой кислоты. В главе приведены данные о технике синтеза нанокристаллов, результатах проведения электронной спектроскопии и измерения рентгеновской дифракции, подтверждающих структуру наночастиц. Представлены экспериментальные спектроскопические методики, описано поведение спектров и кинетических зависимостей люминесценции наночастиц при различных температурах. В спектрах люминесценции кроме экситонного перехода обнаружено три дополнительные полосы, интенсивность которых превышает по величине интенсивность экситонного перехода. Кинетические зависимости, построенные в разных полосах, также были охарактеризованы различными характерными временами. С помощью построенной кинетической модели релаксации энергии электронного возбуждения был сделан вывод, что в нанокристаллах имеется система дополнительных уровней, связанных, по всей видимости, с поверхностными состояниями, и определены характеристики указанных уровней. Проведено сопоставление характеристик ловушек с данными, представленными в литературе. Эти результаты позволили описать и спектры, и кинетические зависимости люминесценции нанокристаллов CdS при различных температурах и являются оригинальными.

В третьей главе диссертации исследован вопрос о влиянии запасающих ловушек, непосредственно не участвующих в люминесценции нанокристаллов CdSe планарной геометрии, пассивированных олеиновой кислотой, на их люминесцентные свойства. В главе приводятся данные о методах синтеза и характеризации наночастиц; приведены результаты просвечивающей электронной микроскопии, подтверждающие структуру частиц. Для оценки вклада запасающих ловушек А.В. Кацаба разработал

специальный эксперимент, в основе которого лежит методика термостимулированной люминесценции, и отличием которого является постоянное возбуждение и в процессе охлаждения, и в процессе нагрева образца. В результате эксперимента при нагреве образца в сигнале интенсивности люминесценции наночастиц было обнаружено два характерных максимума. Поскольку использованный метод отличается от стандартного, диссертант разработал модель термостимулированной люминесценции, которая учитывала наличие в нанокристаллах каскадно возбуждаемых ловушек. Эмиссия носителей заряда с таких ловушек в соответствии с моделью происходит сначала за счет термической активации, и лишь затем — за счет оптической. Этот оригинальный подход позволил описать такое необычное поведение люминесценции нанокристаллов CdSe планарной геометрии с температурой; при этом введение каскадных ловушек оказалось необходимым, поскольку для обычных оптически возбуждаемых ловушек постоянное оптическое возбуждение приводило бы к их опустошению и они не приводили бы к изменению интенсивности люминесценции наночастиц в процессе эксперимента. В результате моделирования и сопоставления с экспериментом была получена плотность энергетических состояний таких ловушек в нанокристаллах CdSe планарной геометрии, пассивированных олеиновой кислотой.

Четвертая глава посвящена возникновению процессов безызлучательной релаксации в сферических нанокристаллах CdSe, пассивированных олеиновой кислотой, за счет Оже-рекомбинации. В этой главе был проведен эксперимент по измерению термостимулированной люминесценции в том же режиме, что и в главе 3. При этом было обнаружено, что зависимости интенсивности люминесценции нанокристаллов CdSe при нагреве и охлаждении отличаются; интенсивность при нагреве оказывается ниже и возвращается к исходным значениям лишь при достижении некоторой характерной температуры. Этот эффект также свидетельствует о наличии в нанокристаллах запасающих центров, которые влияют на интенсивность люминесценции; при этом возврат интенсивности к исходным величинам с температурой указывает на термически активированный характер эмиссии носителей заряда с указанных центров. Этот эффект был объяснен наличием термически активируемой запасающей

ловушки, в которой локализуется один из носителей заряда. Второй носитель, оставаясь в объеме нанокристалла, приводит к безызлучательной релаксации всех последующих возбуждений за счет Оже-рекомбинации. Делокализация первого носителя с захватывающего центра приводит к рекомбинации и подавлению Оже-рекомбинации, что следует из эксперимента. Была разработана математическая модель, объясняющая поведение температурной зависимости интенсивности люминесценции нанокристаллов CdSe и в результате моделирования были получены характеристики запасающих центров.

В главе 5 исследована оптически стимулированная деградация нанокристаллов CdSe/ZnS, покрытых пассиватором на основе олеиновой кислоты. В этой главе также приведены данные о технике синтеза и о люминесцентных характеристиках нанокристаллов этого типа. Для исследования деградации был разработан специальный эксперимент, в котором измерялась зависимость интенсивности свечения наночастиц от времени оптического возбуждения в откачном криостате при температурах 80 и 300 К. Постоянное оптическое возбуждение прерывалось на некоторое время с помощью оптического затвора. В эксперименте при комнатной температуре было обнаружено, что выключение и повторное включение возбуждения приводит к увеличению интенсивности люминесценции нанокристаллов по сравнению с величиной, измеренной в момент выключения возбуждения. При низких температурах такой эффект не проявлялся и наблюдалось постепенное уменьшение интенсивности люминесценции наночастиц со временем. Наблюдаемое явление также было связано с наличием запасающих ловушек, локализация носителей заряда в которых происходила при лазерной накачке, а эмиссия имела активационный характер. Запасание носителей заряда в ловушках при накачке приводило к возникновению процессов Оже-рекомбинации и общему уменьшению интенсивности люминесценции. На основании полученных экспериментальных данных были сделаны выводы о физических свойствах ловушек, была подтверждена модель возникновения процессов безызлучательной релаксации, представленная в главе 4. Также сделаны выводы о причинах проявления необратимых процессов деградации в нанокристаллах указанного типа.

В заключении сформулированы основные результаты диссертации.

Научная новизна исследования

К числу наиболее значимых результатов, обладающих новизной, следует отнести экспериментальное обнаружение эффекта Оже-рекомбинации для ансамбля нанокристаллов, что в большинстве работ, где ранее был описан этот механизм безызлучательной релаксации, достигалось применением сложных техник регистрации излучения одиночных фотонов, испущенных одиночными нанокристаллами, и последующим анализом полученных распределений интенсивности, времен регистрации фотонов и других характеристик. Эксперименты по регистрации одиночных фотонов не давали информацию о происходящих в нанокристаллах процессах непосредственным образом; в настоящей диссертации это показано достоверно.

Обоснование и достоверность результатов и выводов

Все результаты, представленные в диссертации А.В. Кацабы, являются достоверными и обоснованными. Выводы диссертации и положения, выносимые на защиту, основаны на результатах экспериментальных исследований, выполненных на научном оборудовании известных фирм-производителей, а также на анализе этих результатов с помощью моделей, основанных на общепринятых подходах к описанию нанокристаллов халькогенидов кадмия. Результаты моделирования находятся в хорошем согласии с экспериментом, что также указывает на их достоверность.

Научная и практическая значимость

Результаты, представленные в диссертации, могут быть использованы для создания фотодетекторов и приемников оптического излучения на основе нанокристаллов с известным типом и характеристиками ловушек, ассоциированных с поверхностными состояниями. Это направление является сейчас исключительно перспективным, благодаря возможности перестройки

диапазона чувствительности детекторов за счет изменения размера наночастиц. Более того, новые экспериментальные методики, представленные в работе, по всей видимости, могут быть применены не только для наночастиц халькогенидов кадмия, но и для других материалов, в том числе обладающих люминесценцией в ближнем, среднем и дальнем ИК диапазонах спектра , например HgTe, PbSe и других.

Полученные в работе результаты представляют несомненный научный и практический интерес и могут быть рекомендованы для использования в организациях, работающих в области оптики, оптической спектроскопии, физики конденсированного состояния: Институте общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Институте спектроскопии РАН, Университете ИТМО, Московском государственном университете, Московском физико-техническом институте.

Оценка работы

На основании рассмотрения материала диссертации, автореферата и представления работы на научном семинаре в отделе нанофотоники ИПХФ РАН, ведущая организации считает, что диссертационная работа Кацабы Алексея Викторовича представляет собой завершенную научно-квалификационную работу, выполненную на высоком научном уровне. Представленные в диссертации материалы свидетельствуют об авторе как о квалифицированном исследователе, владеющем как экспериментальной техникой оптической спектроскопии, так и средствами теоретического анализа полученных экспериментальных данных. Диссертация написана понятным языком и хорошо структурирована. Тема и содержание диссертации соответствуют специальности 01.04.05 — оптика. Автореферат полно и правильно отражает содержание работы, ее результаты и выводы. Полученные результаты прошли апробацию на международных и всероссийских научных конференциях и семинарах, и в полном объеме опубликованы в рецензируемых научных изданиях.

Замечания по работе

1. Все основные исследования проведены на образцах, полученных осаждением нанокристаллов халькогенидов кадмия из коллоидного раствора на твердую подложку. Это означает, что образцы представляют собой достаточно плотно упакованные слои квантовых точек со своим лигандным окружением. Следовало бы в тексте диссертации более детально проанализировать роль возможных процессов межчастичного взаимодействия (например, фёрстеровского резонансного переноса энергии) при интерпретации полученных результатов.
2. На стр.54 диссертации читаем: «Синтезированные нанокристаллы CdSe представляют собой пластины прямоугольной формы с характерными латеральными размерами от 20 до 70 нм и фиксированной толщиной около 1.5 нм для всего ансамбля наночастиц, что соответствует нескольким атомным слоям (рис. 3.1)». Однако по приведенной на этом рисунке фотографии с просвечивающего электронного микроскопа вряд ли можно с такой точностью говорить о толщине нанопластин.
3. В списке цитированных работ, в том числе в разделе литературного обзора диссертации, очень мало ссылок на статьи последних пяти лет.

Сделанные замечания не затрагивают защищаемых положений и не оказывают заметного влияния на общую положительную оценку работы.

Заключение

Диссертационная работа «Поверхностные состояния и оптические свойства коллоидных нанокристаллов халькогенидов кадмия» полностью удовлетворяет требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям в соответствии с Положением о присуждении ученых степеней, утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 года, а ее автор - Кацаба Алексей Викторович - заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05 — оптика.

Доклад Кацабы А.В. по материалам диссертации был заслушан и обсужден на семинаре отдела нанофотоники ИПХФ РАН 18 мая 2021 г.

(протокол № 23). Отзыв подготовлен главным научным сотрудником, доктором химических наук Бричкиным Сергеем Борисовичем и одобрен на заседании семинара.

Главный научный сотрудник
лаборатории фотоники наноразмерных
структур ИПХФ РАН,
доктор химических наук
Бричкин Сергей Борисович
тел.: 89057984093
e-mail: brichkin@icp.ac.ru

Председатель семинара
Главный научный сотрудник ИПХФ РАН,
доктор физико-математических наук,
член-корр. РАН
Разумов Владимир Фёдорович
тел.: 84965221288
e-mail: razumov@icp.ac.ru

Подписи сотрудников ИПХФ РАН С.Б. Бричкина и В.Ф. Разумова заверяю:

Ученый секретарь ИПХФ РАН
доктор химических наук _____ Психа Борис Львович

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт проблем химической физики Российской академии наук
(ИПХФ РАН)
142432, Московская обл., г. Черноголовка, проспект академика
Семенова, д. 1
телефон: +7 (495) 9935707
e-mail: director@icp.ac.ru

Список основных научных публикаций сотрудников Института проблем химической физики Российской академии наук (ИФХФ РАН) по теме диссертации Кацабы Алексея Викторовича «Поверхностные состояния и оптические свойства коллоидных нанокристаллов халькогенидов кадмия» в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет:

1. M.G. Spirin, S.B. Brichkin, V.Yu Gak, V.F. Razumov. Influence of photoactivation on luminescent properties of colloidal InP@ZnS quantum dots // J. Lumin., 2020. V.226. Pap. N.117297.

2. S.A. Tovstun, A.V. Ivanchikhina, M.G. Spirin, E.G. Martyanova, V.F. Razumov. Studying the size-selective precipitation of colloidal quantum dots by decomposing the excitation-emission matrix // J. Chem. Phys., 2020. V.153. N.8. Pap. N.084108.

3. A.V. Nevidimov, V.F. Razumov. Nonradiative Energy Transfer in "Colloidal Quantum Dot Nanocluster-Dye" Hybrid Nanostructures: Computer Experiment // High Energ. Chem., 2020. V.54. N.1. P. 28–35.

4. L.M. Nikolenko, A.V. Gadomskaya, M.G. Spirin, S.A. Tovstun, S.B. Brichkin, V.F. Razumov. Forster Resonance Energy Transfer in Aggregates of CdSe Colloidal Quantum Dots with Adsorbedmeso-Tetra(3-pyridyl)porphyrin // High Energ. Chem., 2020. V.54. N.5. P. 316-327.

5. A.V. Nevidimov, V.A. Kremenets, M.G. Spirin, L.M. Nikolenko, S.B. Brichkin, V.F. Razumov. Computer Simulation of Forster Resonance Energy Transfer in Nanoclusters of Cadmium Selenide Colloidal Quantum Dots // High Energ. Chem., 2019. V. 53. N.2. P.125-131.

6. V.Y. Gak, M.G. Spirin, S.B. Brichkin, V.F. Razumov. Influence of dithiols on fluorescence blinking of colloidal quantum dots InP@ZnS // High Energ. Chem., 2019. V.53. N.1. P. 26-30.

7. A.V. Nevidimov, V.F. Razumov. On Stabilization of Colloidal Quantum Dots of Cadmium Selenide in the Presence of Octadecylphosphonic Acid // Colloid Journ., 2018. V.80. N.1. P.73-80.

8. S.B. Brichkin, M.G. Spirin, V.F. Razumov. Effect of Photo- and Thermoactivation of CdSe Cores on the Luminescent Properties of CdSe@CdS Colloidal Quantum Dots // High Energ. Chem., 2018. V.52. N.2. P.131–137.

9. M.G. Spirin, S.B. Brichkin, V.F. Razumov. Features of the Influence of Stabilizing Ligands on Luminescence Properties of Cadmium Selenide Colloidal Quantum Dots // High Energ. Chem., 2017. V.51. N.1. P.38–45.

10. D.A. Pomogailo, M.G. Spirin, V.M. Skobeeva, G.I. Dzhardimalieva, S.I. Pomogailo, V.A. Smyntyna, Y.I. Deniskin, K.A. Kydralieva. Spectral luminescence properties of CdS nanocomposites in a polymer shell // Composites: Mechanics, Computations, Applications: An Intern. Journ., 2017. V.8. N.2. P.171-180.

11. A.V. Nevidimov, V.F. Razumov. The Effect of Stabilizing Ligands on the Interaction between Colloidal Quantum Dots of Cadmium Selenide. Computer Simulation // Colloid Journ., 2018. V.80. N.6., P.676-683.

12. A.V. Nevidimov, V.F. Razumov. Computer Simulation of the Adsorption of meso-Tetra(3-Pyridyl)porphyrin Dye on the Surface of Colloidal CdSe Quantum Dots // Colloid Journ., 2018. V.80. N.5. P.527-536.

13. S.A. Tovstun, V.F. Razumov, M.G. Spirin, E.G. Martyanova, S.B. Brichkin. Kennard's detailed balance relation for photoluminescence: General proof and experimental results for InP/ZnS core-shell nanocrystals // J. Lumin., 2017. V.190. P.436–442.

14. M.G. Spirin, S.B. Brichkin, V.F. Razumov. Phosphonic acids as stabilizing ligands for cadmium chalcogenide colloidal quantum dots // Russ. Chem. Bull., 2016. V.65. N.8. P.1902-1909.

15. S.B. Brichkin, V.F. Razumov. Colloidal quantum dots: synthesis, properties and applications // Russ. Chem. Rev., 2016. V.85. N.12. P.1297-1312.