

ОТЗЫВ

официального оппонента Вайнштейна Ильи Александровича 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 «Поверхностные состояния и оптические свойства коллоидных нанокристаллов халькогенидов кадмия» посвящена исследованию механизмов люминесценции с участием дефектных и поверхностных состояний в коллоидных квантовых точках и нанопластинах на основе CdS, CdSe и CdS/ZnS. Наряду с нанокристаллами сферической формы в диссертации изучены оптические свойства наночастиц планарной геометрии с толщиной в несколько атомных слоев. Такие наночастицы представляют большой научный и практический интерес как твердотельная основа для создания новых люминесцентных сред, которые могут применяться в качестве излучателей в оптических устройствах, а также могут служить люминесцентными маркерами для медицинских и биологических применений. В настоящее время нет единого мнения о природе оптически активных состояний на поверхности наночастиц. В частности, существующие разногласия проявляются при попытках интерпретировать механизмы мерцающей флуоресценции и провести точную идентификацию причин возникновения этих процессов в одиночных квантовых точках. Кроме того, понимание закономерностей температурной эволюции и/или деградации люминесцентных свойств полупроводниковых нанокристаллов позволит существенным образом повысить эффективность свечения наноразмерных структур на основе соединений II-VI групп и расширить возможный круг их применения. Таким образом, тематика диссертационной работы А.В. Кацабы, связанная с исследованием роли поверхностных состояний в процессах люминесценции халькогенидных нанокристаллов, является вполне обоснованной и актуальной.

Представленная диссертация А.В. Кацабы состоит из Введения, пяти глав и Заключения, изложена на 116 страницах, содержит 24 рисунка, а также 140 источников в списке литературы. Во Введении рассмотрена актуальность темы, степень ее разработанности и перспективы дальнейших исследований. Сформулированы цели и задачи диссертационной работы, научная новизна, практическая значимость и личный вклад диссертанта; приведены основные положения, выносимые на защиту, обоснована достоверность полученных результатов и представлена информация об объеме и структуре диссертации.

В главе I представлена информация об истории исследования по теме диссертации и текущем состоянии тематики диссертационной работы. Проанализированы опубликованные результаты о люминесценции полупроводниковых нанокристаллов. Сообщаются также основные методы исследования ловушек носителей заряда в

кристаллических полупроводниках и высказаны соображения об их применимости к исследованию ансамблей коллоидных нанокристаллов халькогенидов кадмия.

В главе 2 представлены результаты исследования излучательных центров в коллоидных нанокристаллах CdS сферической формы. В результате эксперимента были получены данные о спектрах и кинетике свечения указанных нанокристаллов при различных температурах. Наряду с основной полосой люминесценции в наночастицах CdS были обнаружены дополнительные спектральные полосы, которые обусловлены излучательными процессами с участием поверхностных состояний и интенсивность которых существенным образом менялась с температурой. Для объяснения наблюдаемого эффекта была предложена кинетическая модель, основанная на схеме электронных состояний с дополнительными уровнями захвата электронов и дырок. Анализ полученных результатов с помощью предложенной модели позволил установить основные характеристики этих переходов, а также сделать выводы об их природе.

В главе 3 исследовано влияние запасающих ловушек на процессы люминесценции в нанопластинах CdSe. Влияние таких ловушек на люминесценцию было изучено с помощью эксперимента по измерению зависимости люминесценции при постоянном оптическом возбуждении в процессе охлаждения и нагрева образца. В результате проделанного эксперимента было показано, что при нагреве образца в температурной зависимости интенсивности его люминесценции наблюдаются два четких максимума. Полученная форма свечения была интерпретирована в рамках известного подхода с использованием каскадно-возбуждаемых ловушек, для опустошения которых требуется последовательное термическое и оптическое возбуждение. В результате была разработана кинетическая модель, с помощью которой были установлены характеристики указанных ловушек и получено их распределение по энергии.

В главе 4 приведены результаты изучения механизмов безызлучательной релаксации в нанокристаллах CdSe. Для указанных наночастиц была исследована термостимулированная люминесценция при постоянном оптическом возбуждении и обнаружено, что изменение интенсивности люминесценции наночастиц в ходе нагрева и охлаждения характеризуется гистерезисом. Такое поведение наблюдается при температурах менее 220 К; при больших температурах интенсивности свечения наночастиц практически выравниваются. Уменьшение интенсивности при нагреве было связано с возникновением дополнительного канала безызлучательной релаксации на основе процессов Оже-рекомбинации. Данный механизм активизируется, когда один из носителей заряда оказывается захваченным на ловушку. В главе проведено моделирование указанных безызлучательных процессов; результаты моделирования позволили установить характерное значение энергии активации эмиссии носителей заряда из долгоживущих термически активируемых ловушек.

Глава 5 посвящена изучению процессов деградации нанокристаллов CdSe/ZnS под действием лазерного возбуждения при различных температурах. Исследования проводились при комнатной и криогенных температурах с помощью измерений

зависимости интенсивности люминесценции от времени для ансамбля нанокристаллов на подложке. Для подтверждения ключевой роли Оже-рекомбинации в уменьшении интенсивности люминесценции со временем был проведен эксперимент, в котором оптическое возбуждение ансамбля наночастиц чередовалось режимами on-off. Непосредственным образом было подтверждено наличие в системе запасающих ловушек, которые заполняются при включении оптического возбуждения и опустошаются при его выключении. Полученные результаты были проанализированы с помощью разработанной математической модели, учитывающей наличие термически активируемых ловушек и возникновение безызлучательных Оже-процессов. В результате моделирования были определены характерные времена захвата и эмиссии заряда для указанных ловушек. Кроме того, было показано наличие необратимых процессов деградации, которые связаны с возникновением дополнительных каналов безызлучательной релаксации за счет разрушения пассивирующего слоя на поверхности нанокристаллов.

В Заключении сформулированы основные результаты и выводы диссертации.

Защищаемые положения диссертационной работы А.В. Кацаба надежно обоснованы с использованием систематических экспериментальных исследований и сопоставления полученных экспериментальных результатов с независимыми известными данными из литературы. Основные результаты диссертации являются оригинальными и достоверными. Выполненное исследование о влиянии поверхностных состояний на люминесцентные свойства нанокристаллов халькогенидов кадмия имеет важное значение не только для создания новых источников света и люминесцентных маркеров на основе наночастиц, но может быть применено для создания фотодетекторов на их основе; в частности, процессы разделения заряда в таких устройствах напрямую определяются характеристиками поверхностных и долгоживущих состояний. Основные результаты диссертации опубликованы в 17 работах, 6 из которых изданы в журналах, рекомендованных ВАК и индексируемых в базах Web of Science и Scopus, 11 — в тезисах конференций.

Представленная диссертационная работа А.В. Кацабы представляет собой многостороннее исследование важной проблемы низких значений квантового выхода люминесценции нанокристаллов с развитой поверхностью и пассивированных органическими лигандами. Работа носит законченный, фундаментальный характер, а ее результаты не вызывают сомнений с точки зрения научной новизны, значимости и обоснованности положений, выносимых на защиту.

Наряду с изложенными достоинствами по представленной диссертационной работе имеется ряд замечаний и вопросов:

1. Для исследования поверхностных состояний в нанокристаллах CdSe планарной геометрии в главе 3 автором используется «новая разновидность спектрально-разрешенного метода ТСЛ», которая названа им термостимулированной фотолюминесценцией. Однако, из описанных измерений не ясно в чем новизна, существенные особенности и отличия указанной методики от традиционных

измерений спектров фотолюминесценции при различных температурах. На мой взгляд, остается неясным, какую новую физическую информацию позволяет получать режим линейного нагрева образца в данном случае и почему эту информацию невозможно получить при других режимах измерения? Учитывается ли скорость нагрева при оценке соответствующих кинетических параметров, как это делается, например, при использовании подходов термостимулированной люминесценции?

2. В модельной системе (3.1) кинетических уравнений, описывающих процессы свечения нанопластин CdSe при каскадном захвате на возбужденные состояния, необходимо учитывать только свободные ловушки. Для этого используется, как правило, разность между полной концентрацией и концентрацией занятых активных ловушек. Почему в предложенной модели параметр полной концентрации центров захвата не учитывается?
3. В работе выполнены численные решения систем кинетических уравнений, которые были использованы для описания наблюдаемых термостимулированных процессов в исследуемых нанокристаллах и содержат значительное число варьируемых параметров. Однако, в диссертации отсутствуют сведения об единственности и точности полученных оптимальных значений для искомых модельных параметров.
4. На стр. 52 отмечается, что механизмом дополнительного уширения полос А, В и С является зависимость энергии свечения от расстояния между донорными и акцепторными центрами. Однако, согласно схеме уровней на рис. 2.8 переход А не относится к рекомбинации донорно-акцепторных пар, следовательно, указанный фактор вряд ли может влиять на ширину этой полосы.
5. На рисунке 2.7 имеются обозначение I_0 в легенде и соответствующая температурная зависимость, для которых отсутствуют пояснения в тексте. Для экспериментальных данных на рис. 3.2 не указана температура, при которой был измерен приведенный спектр.
6. На стр. 27 упоминается метод нанесения тонких пленок «последовательное поглощение ионного слоя и реакция», что является попыткой буквального перевода термина SILAR - successive ion layer adsorption and reaction. Более корректно было бы использовать принятый в русскоязычной научной литературе термин - метод ионного или ионно-молекулярного наслаждания.

Перечисленные замечания и заданные вопросы не снижают общую высокую оценку работы и частично носят рекомендательный характер для дальнейшего развития тематики диссертационного исследования. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 01.04.05 - «Оптика» в пунктах: 5) Люминесценция. Излучение и поглощение света изолированными и взаимодействующими атомами и молекулами; 6) Действие света. Передача энергии-импульса, динамические процессы при взаимодействии

света с веществом. Автореферат отражает содержание диссертации, список цитируемой литературы полностью соответствует содержанию работы.

Представленная диссертационная работа является законченным научным исследованием и выполнена на высоком научно-методическом уровне. Полученные в работе результаты достоверны, поставленные задачи решены, сформулированные защищаемые положения обоснованы, опубликованные материалы по теме работы отражают ее содержание. Диссертационная работа Кацабы В.А. «Поверхностные состояния и оптические свойства коллоидных нанокристаллов халькогенидов кадмия» удовлетворяет всем требованиям 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:

доктор физико-математических наук, профессор РАН,
главный научный сотрудник

Научно-образовательного центра «Наноматериалы и нанотехнологии»,
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего
образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России
Б.Н. Ельцина»

620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19, тел. +7 343 375 93 74,
e-mail: i.a.weinstein@urfu.ru

ВАЙНШТЕЙН Илья Александрович
«31» мая 2021 г.

Адрес организации: 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19

ПОДПИСЬ
ЗАВЕРЯЮ.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ УРФУ
МОРОЗОВА В.А.



Список основных научных публикаций главного научного сотрудника Научно-образовательного центра «Наноматериалы и нанотехнологии» Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, доктора физико-математических наук, профессора РАН Вайнштейна Ильи Александровича по теме диссертации Кацабы Алексея Викторовича «Поверхностные состояния и оптические свойства коллоидных нанокристаллов халькогенидов кадмия», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05 — Оптика:

1. Sadovnikov S.I., Ishchenko A.V., **Weinstein I.A.**, Synthesis and optical properties of nanostructured ZnS and heteronanostructures based on zinc and silver sulfides // Journal of Alloys and Compounds, 2020, 831, 154846.
2. Садовников С.И., Ищенко А.В., **Вайнштейн И.А.**, Синтез и свойства нанопорошков ZnS и гетеронаноструктур ZnS/Ag₂S // Журнал неорганической химии, 2020, т. 65 № 9, сс. 1183–1191.
3. Savchenko S.S., Vokhminsev A.S., **Weinstein I.A.**, Non-radiative relaxation processes in luminescence of InP/ZnS quantum dots // Journal of Physics: Conference Series, 2020, 1537(1), 012015.
4. Rempel A.A., Kuznetsova Y.V., Dorosheva I.B., Valeeva A.A., **Weinstein I.A.**, Kozlova E.A., Saraev A.A., Selishchev D.S., High Photocatalytic Activity Under Visible Light of Sandwich Structures Based on Anodic TiO₂/CdS Nanoparticles/Sol–Gel TiO₂ // Topics in Catalysis, 2020, 63(1-2), pp. 130–138.
5. Savchenko S.S., **Weinstein I.A.**, Inhomogeneous broadening of the exciton band in optical absorption spectra of InP/ZnS nanocrystals // Nanomaterials, 2019, 9(5), 716.
6. Spiridonov, D.M., **Weinstein, I.A.**, Chaikin, D.V., Vokhminsev A.S., Afonin, Y.D., Chukin, A.V., Spectrally resolved thermoluminescence in electron irradiated AlN submicrocrystals // Radiation Measurements, 2019, 122, pp. 91–96.
7. Valeeva A.A., Kozlova E.A., Vokhminsev A.S., Kamalov R.V., Dorosheva I.B., Saraev A.A., **Weinstein I.A.**, Rempel A.A., Nonstoichiometric titanium dioxide nanotubes with enhanced catalytical activity under visible light // Scientific Reports, 2018, 8(1), 9607.
8. Savchenko S.S., Vokhminsev A.S., **Weinstein I.A.**, Spectral features and luminescence thermal quenching of InP/ZnS quantum dots within 7.5 - 295 K range // Optics InfoBase Conference Papers, 2018, Part F107-NOMA 2018.
9. Савченко С.С., Вохминцев А.С., **Вайнштейн И.А.**, Температурное поведение спектров оптического поглощения квантовых точек InP/ZnS // Письма в ЖТФ, 2017, т. 43 вып. 6, сс. 39 – 47.
10. Savchenko S.S., Vokhminsev A.S., **Weinstein I.A.**, Temperature-induced shift of the exciton absorption band in InP/ZnS quantum dots // Optical Materials Express, 2017, 7(2), pp. 354–359.