РЕЦЕНЗІЯ

на дисертацію **Вергелес Клари Олександрівни** на тему:

«Оптичні і люмінесцентні властивості гетерогенних систем на основі напівпровідникових квантових точок і металевих наночастинок»,

подану на здобуття наукового ступеня доктора філософії

за спеціальністю 104 «Фізика та астрономія»

Актуальність дослідження. Квантові точки сульфіду кадмію (CdS) викликають зростаючий інтерес як напівпровідникові наночастинки II-VI групи, які мають емісійні властивості та застосовуються у світловипромінюючих пристроях. Дисертація Вергелес К.О. присвячена впливу технологічних параметрів синтезу на оптичні, у тому числі, люмінесцентні властивості квантових точок CdS, які мають важливий фундаментальний та прикладний характер. Колоїдні квантові точки CdS є перспективним матеріалом для застосування в оптоелектронних пристроях завдяки їх привабливим фізичним властивостям, таким як заборонена зона, ширину якої можна регулювати, хороша фотостабільність, ефективна фотолюмінесценція та сумісність з методами обробки розчинів. Квантові точки CdS активно досліджуються для застосування у світловипромінюючих діодах, фотодетекторах, сонячних елементах, біосенсорах (біомітках), а також в якості перетворювачів у дисплеях. Високий інтерес до наночастинок CdS обумовлений виникненням квантово-розмірних ефектів, які безумовно роблять унікальними оптичні, структурні, адсорбційні та інші характеристики цього матеріалу.

Структура та зміст дисертації. Дисертація складається зі вступу, чотирьох розділів, загальних висновків та списку використаних літературних джерел. Загальний обсяг дисертації складає 143 сторінки, 124 з яких відносяться до основної частини дисертації.

У **вступі** обґрунтовано актуальність обраної тематики, сформульовано мету роботи та задачі дослідження, подано коротку характеристику результатів дослідження, ступінь їх апробації та публікації.

Метою дисертаційної роботи було вивчення впливу технологічних параметрів синтезу квантових точок сульфіду кадмію на оптичні, у тому числі

люмінесцентні властивості та дослідження гетеросистем, до складу яких входять квантові точки та люмінесцентні барвники, а також квантові точки та наночастинки срібла. Зокрема, встановлення критеріїв і оптимальних технологічних умов синтезу, як окремих компонентів наносистеми, так і складної гетеросистеми, для покращення їх випромінюючих характеристик, а також отримання властивостей, які мають потенційне практичне застосування.

У **першому** розділі дисертації представлено літературний огляд оптичних, у тому числі, люмінесцентних властивостей напівпровідникових частинок сполук A^2B^6, методи їх отримання та взаємодії з середовищем. Розглянуто синтез нанокристалів методами колоїдної хімії та синтез напівпровідникових нанокристалів в матриці силікатного скла, процес відновлення срібла у водних розчинах та визначення оптимальних умов синтезу наночастинок срібла.

У **другому** розділі представлені результати дослідження впливу процесу синтезу квантових точок сульфіду кадмію колоїдно-хімічним методом у водному розчині желатини на їх оптичні і люмінесцентні властивості. Показано, що для розуміння механізму утворення дефектів в квантових точках CdS при їх синтезі у водних розчинах солей потрібно враховувати результат протікання процесу гідролізу і залежність його продуктів від величини pH розчину та від концентрації іонів кадмію та сірки в розчині. Також проілюстровано вплив «старіння» нанокристалів сульфіду кадмію на їх оптичні та люмінесцентні властивості.

У **третьому** розділі досліджені зміни спектру фотолюмінесценції квантових точок CdS в результаті впливу барвників метиленового блакитного та акридинового жовтого на фотолюмінесценцію квантових точок CdS. Показано, що спектр люмінесценції квантових точок CdS-барвник залежить від співвідношення між спектрами випромінювання CdS та спектрами поглинання барвників. Показано, що люмінесценція барвників збуджується світлом люмінесценції квантових точок CdS, а при збільшенні концентрації барвників внесок люмінесценції квантових точок CdS збудження люмінесценції барвників зростає. Встановлений механізм, що обумовлює трансформацію контура спектру фотолюмінесценції квантових точок CdS, який пов'язаний з процесами перенесення енергії від нанокристалів CdS до барвників.

У **четвертому** розділі досліджений вплив срібла на фотолюмінесценцію квантових точок CdS, виявлено підсилення фотолюмінесценції квантових точок та залежність коефіцієнта підсилення від концентрації наночастинок срібла, а саме, при малій кількості срібла спостерігається підсилення люмінесценції і гасіння люмінесценції – при збільшенні концентрації. Механізм впливу наночастинок срібла на інтенсивність люмінесценції квантових точок пояснений з точки зору впливу концентрації срібла на співвідношення ефектів поглинання і розсіювання цими частинками: наночастинки металу в стані плазмонного резонансу беруть участь в двох процесах – вони поглинають і розсіюють світло. При зменшенні відстані між частинками поглинання переважає над розсіюванням. Зі збільшенням концентрації наночастинки срібла їх густина збільшується і вони переважно поглинають енергію плазмонів, що веде до ослаблення ефекту посилення. Встановлена концентраційна залежність підсилення люмінесценції квантових точок при введенні в колоїдний розчин малої кількості срібла.

Висновки повністю відповідають експериментальній частині дисертації.

Список публікацій здобувача за матеріалами дисертації включає 13 наукових робіт, 4 статті у фахових виданнях України та 9 тез наукових міжнародних конференцій. Результати наукової роботи пройшли міжнародну апробацію на науково-практичних конференціях в Україні і за кордоном. Здобувачем проведено розширений інформаційний пошук та проаналізовано літературні джерела у кількості 101-го найменування, з них понад 60 іноземних авторів.

Результати наукових досліджень наведено у вигляді таблиць, графіків, рисунків, які гарно сприймаються та відображають зміст дисертаційної роботи.

Новизна представлених результатів. Наукова новизна дисертаційної роботи полягає в наступних результатах:

- розроблено методи синтезу із використанням золь-гель технології колоїдних квантових точок CdS в желатині з середніми діаметрами 4-10 нм з розмірно-залежними оптичними властивостями, а також композитів на основі квантових точок CdS з наночастинками срібла та молекулами барвників.

- встановлено, що збільшення концентрації іонів сірки сприяє збільшенню розміру квантових точок CdS та зменшенню варіацій за їх розміром. Визначено, що

спектр люмінесценції вирощених колоїдних квантових точок CdS, є чутливим до параметрів процесу синтезу.

- встановлено залежність спектрів випромінювання квантових точок CdS від величини pH розчину та стехіометрії. Продемонстровано, що за рахунок оптимального вибору параметрів синтезу можливо передбачити відповідний спектр люмінесценції. Встановлено, що для розуміння механізму утворення дефектів в нанокристалах CdS при їх синтезі в водних розчинах солей потрібно враховувати результат протікання процесу гідролізу і залежність його продуктів від величини pH розчину.

- вперше встановлено залежність спектрів люмінесценції квантових точок CdS від додавання речовини з різним pH до виготовлених зразків колоїдного розчину квантових точок CdS, що свідчить про можливе практичне застосування колоїдних квантових точок CdS для створення pH-сенсорів на їх основі.

Практична цінність результатів проведених досліджень. Практична цінність досліджень фотофізичних процесів в гібридних композитах на основі колоїдних квантових точок CdS полягає у можливості розробок нових сенсорних систем і вимірювальних інструментів на основі використання ефекту безвипромінювального резонансного переносу енергії електронного збудження (ДНК, пептидні, білкові рецептори, pH-сенсори, сенсори металевих іонів і т.п.).

Наукова обґрунтованість отриманих результатів. В дисертації та наукових статтях відображено основну суть роботи. Результати, отримані автором дисертаційної роботи, є обґрунтованими та актуальними, проведена комплексна робота з вивчення оптичних і люмінесцентних властивостей квантових точок CdS та гетерогенних систем, що складалися із квантових точок CdS та барвників, а також квантових точок CdS та наночастинок срібла (Ag), із подальшою обробкою, аналізом та інтерпретацією отриманих експериментальних результатів на основі наявних відомих даних за темою дисертації. Автором дисертаційної роботи здійснено обґрунтування вибору методів досліджень та сформульовані основні висновки і наукові положення.

Зауваження до дисертації. При дослідженні деградації наноскристалів CdS з часом (Розділ 2, п. 2.3.3) та впливу «старіння» отриманих зразків на їх оптичні властивості, перша перевірка зразків була проведена через 6 місяців, наступна –

через 1 рік, що є досить тривалими часовими проміжками, а дослідження на коротших часових інтервалах дозволили б отримати більш детальну криву залежності розміру квантових точок та зміни їх оптичних властивостей від часу. Також, доцільно було б дослідити більший проміжок часу, адже не зрозуміло чи відбувається насичення у характеристиках наноскристалів CdS з часом і на якому етапі.

Наведені недоліки не впливають на позитивну оцінку дисертації. Зауваження можуть бути предметом подальших досліджень автора.

Відомості про дотримання академічної доброчесності. У дисертації та наукових публікаціях Вергелес К.О. відсутні порушення академічної доброчесності.

Висновок щодо відповідності дисертації встановленим нормам. В цілому вміст дисертації «Оптичні і люмінесцентні властивості гетерогенних систем на основі напівпровідникових квантових точок і металевих наночастинок» дає підставу вважати роботу завершеною, такою, що відповідає вимогам МОН України та освітньо-наукової програми, а її автор, **Вергелес Клара Олександрівна**, заслуговує на присвоєння наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 104 «Фізика та астрономія»

Рецензент
Старший науковий співробітник
Міжвідомчого науково-навчального
фізико-технічного центру МОН України
та НАН України ОНУ імені І.І. Мечникова
кандидат фізико-математичних наук А.В. ТЕРЕЩЕНКО

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ * ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ І. І. МЕЧНИКОВА * Код в ЄДРПОУ 02071091

Підпис громад. А.В. Терещенка
посада ст. н. с.
ЗАВІРЯЮ:
Проректор ОНУ імені І. І. Мечникова
Запорожченко О. В.