

ВІДГУК

офіційного опонента доктора фізико-математичних наук,
доцента Полетаєва Миколи Івановича
на дисертаційну роботу Вергелес Клари Олександрівни
**«Оптичні і люмінесцентні властивості гетерогенних
систем на основі напівпровідникових квантових точок і металевих
наночастинок»**

подану на здобуття наукового ступеня доктора філософії з галузі знань
10 – Природничі науки за спеціальністю 104 – Фізика та астрономія

В останні роки намітився різкий підйом у галузі створення нових пристроїв та інструментів, заснованих на застосуванні напівпровідникових нанокристалічних квантових точок у біології, медицині, електронній техніці, технології використання сонячної енергії та багатьох інших. Ключовими моментами, що уможливають ці застосування, є розвиток методів синтезу добре люмінесцентних нанокристалів, досягнення в хімії їх поверхні, розробка методів приготування водорозчинних та сумісних з біологічними об'єктами нанокристалів. Зростання інтересу до цього напрямку дозволяє сподіватися, що квантові точки стануть основою техніки та технологій наступного покоління. Саме тому, представлені в дисертації Вергелес К. О. результати дослідження впливу технологічних параметрів синтезу на оптичні і люмінесцентні властивості квантових точок (КТ) сульфїду кадмію є актуальним дослідженням, яке має фундаментальний і прикладний характер і вносить гідний вклад в розвиток цього напрямку.

Дисертація К. О. Вергелес містить елементи наукової новизни. До основних результатів роботи можна віднести:

- На основі золь-гель техніки розроблені методи синтезу колоїдних КТ CdS в желатині з середніми діаметрами 4-10 нм з розмірно - залежними оптичними властивостями, а також композити на основі КТ CdS з наночастинками срібла і молекулами барвників.
- Встановлено вплив гідролізу в водних розчинах солей вихідних реагентів на утворення дефектів в НК CdS та залежність спектрів випромінювання КТ CdS від величини рН розчину та стехіометрії реагентів.
- Виявлено трансформацію спектра фотолюмінесценції КТ в результаті впливу барвників метиленового блакитного (МБ) і акридинового жовтого (АЖ) на фотолюмінесценцію КТ CdS.
- При дослідженні впливу срібла на фотолюмінесценцію квантових точок CdS виявлені умови значного підсилення фотолюмінесценції в залежності від концентрації наночастинок срібла.

Наукове та практичне значення одержаних результатів досліджень фотофізичних процесів в гібридних композитах на основі колоїдних КТ CdS

полягає в нових можливостях розробки сучасних сенсорних систем і вимірювальних інструментів на основі використання ефекту безвипромінювального резонансного переносу енергії електронного збудження (ДНК, пептидні, білкові рецептори, рН-сенсори, сенсори металевих іонів і т.п.).

Дана роботи викладена на 143 сторінках машинописного тексту, складається зі вступу, 4 розділів, загальних висновків та списку використаних джерел. Обсяг основного тексту дисертації складає 124 сторінки. Робота ілюстрована 9 таблицями, 77 рисунками. Список використаних джерел містить 101 найменування.

У *Вступі* обгрунтовано актуальність теми дослідження, показано зв'язок дисертаційної роботи з науковими темами, визначено мету, завдання, об'єкт та методи дослідження, розкрито наукову новизну та практичне значення результатів роботи зазначено апробацію результатів дисертації.

У *першому розділі* роботи наведено змістовний літературний огляд даних пов'язаних з дослідженнями напівпровідникових наноструктур A_2B_6 . Розглянуто основні досягнення як в області розробки принципів утворення колоїдних квантових точок, так і дослідження їх оптичних властивостей. Проаналізовано вплив технологічних процесів синтезу на оптичні і люмінесцентні властивості наночастинок. Розглянуто методи отримання наночастинок срібла та процес відновлення срібла у водних розчинах, визначені оптимальні умови синтезу наночастинок срібла. Важливим для подальшого аналізу було встановлення характеру взаємодії наночастинок срібла з середовищем, вивчення стану поверхні і її впливу на стійкість наночастинок. Наведений огляд (близько 60 джерел) є достатньо повний, актуальний і складає наукову та методичну основу роботи.

Другий розділ роботи можна вважати основою дисертаційного дослідження. На цю основу опираються дослідження третього та четвертого розділів. В цьому розділі представлені результати вивчення впливу процесу синтезу квантових точок сульфїду кадмію колоїдно-хімічним методом у водному розчині желатини на їх оптичні і люмінесцентні властивості. Експериментально було доведено, що для розуміння механізму утворення дефектів в НК CdS при їх синтезі в водних розчинах солей потрібно враховувати результат протікання процесу гідролізу вихідних продуктів синтезу і залежність його продуктів від величини рН розчину. Це дозволило довести залежність спектрів люмінесценції КТ CdS від додавання речовини з різним рН для виготовлених колоїдного розчину КТ CdS. Цей факт відкриває нові можливості для створення рН-сенсорів і має значні практичні перспективи.

У *третьому* розділі наведені експериментальні результати досліджень створення гібридних композитів КТ CdS з барвниками. Наведені результати є надійними та достовірними, так як вони ґрунтуються на детальному вивченні спектрів поглинання та люмінесценції, як КТ CdS та барвників, так і їх

гібридної композиції. Ґрунтуючись на численних експериментах з барвниками, встановлено механізми їх взаємодії з КТ CdS. Достовірно показано, що спектр люмінесценції КТ CdS - барвник залежить від співвідношення між спектрами випромінювання КТ CdS та спектрами поглинання барвників, а механізм, який обумовлює трансформацію контуру спектра фотолюмінесценції КТ CdS, пов'язаний з процесами перенесення енергії від НК CdS до барвників.

В *четвертому* розділі представлені дослідження оптичних та фотофізичних процесів, що протікають в гібридних структурах, побудованих з колоїдних КТ CdS і молекул срібла. Проведені дослідження мають суттєве значення для практичних застосувань КТ, оскільки при всіх концентраціях срібла спостерігалось підсилення інтенсивності люмінесценції. Встановлена концентраційна залежність підсилення люмінесценції КТ при введенні в колоїдний розчин срібла, яка має екстремальний (з максимумом) характер. Така поведінка залежності пояснена особливостями поглинання випромінювання НК CdS – НЧ Ag.

Робота в цілому виконана на достатньо високому рівні, але до її змісту є декілька зауважень.

1. Методика проведення термодинамічного аналізу системи описана поверхнево (формули 2.2-2.5). Колористика на рис. 2.3 та 2.9 без ґрунтового термодинамічного аналізу системи є слабким обґрунтуванням висновків автора. Не пояснено походження моделі 2.2-2.5 за допомогою якої отримані дані на рис. 2.4.
2. При зміні стехіометричного складу компонентів змінюється розмір КТ, але невідомо як при цьому змінюється інтенсивність люмінесценції квантових точок. Що відомо про вплив нестехіометричності кристалів на інтенсивність люмінесценції? Взагалі автор не обговорює питання квантового виходу люмінесценції в залежності від умов синтезу.
3. Для гетеро структур НК CdS – НЧ Ag, отриманих при співвідношенні $\text{CdNO}_3/\text{Na}_2\text{S}:1/2$ та $\text{AgNO}_3/\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7:3/20$ (Рис. 4.10.) отримано дуже високе (1200 умовних одиниць) збільшення інтенсивності люмінесценції порівняно з іншими умовами (до 300-400 одиниць). Це важливий результат, який бажано прокоментувати.
4. Пояснення що до впливу концентрацій НЧ срібла на підсилення люмінесценції (с. 126) потребує більшого обґрунтування. Дисертантка вважає, що 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. Тому інтенсивність люмінесценції зменшується. Якщо прийняти гіпотезу автора, то необхідно пояснити, чому залежність інтенсивності люмінесценції від концентрації атомів срібла має екстремум.

5. В роботі немає жодної ТЕМ фотографії КТ CdS. Як вони виглядають, яка у них морфологія?

Зроблені зауваження не є принциповими і не знижують наукову та практичну цінність результатів дисертаційної роботи.

Обґрунтованість і вірогідність одержаних дисертантом результатів дослідження забезпечено використанням широко відомих та добре апробованих методів вимірювань спектрів поглинання та фотолюмінесценції, Для теоретичного аналізу досліджуваних систем застосовувались надійні теоретичні моделі з високим рівнем відповідності реальним об'єктам.

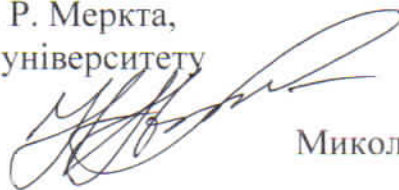
Результати дисертаційної роботи досить докладно висвітлені в публікаціях автора та були представлені на авторитетних наукових конференціях. Всі публікації мають пряме відношення до теми дослідження

Отримані автором результати досліджень є цілком достовірними і аргументованими. Зроблені в дисертації висновки переконливо впливають з цих результатів.

Дисертаційна робота Вергелес К. О. «Оптичні і люмінесцентні властивості гетерогенних систем на основі напівпровідникових квантових точок і металевих наночастинок» є завершеним дослідженням, яке за науковою новизною, обґрунтованістю, науково – практичною значущістю отриманих результатів відповідає вимогам пп. 9 – 18 «Порядку проведення експерименту з присудження ступеня доктора філософії», затвердженого Постановою Кабінету міністрів України № 167 від 6 березня 2019 року, а її автор – Вергелес Клара Олександрівна – заслуговує на присудження наукового ступеня доктора філософії з галузі знань «10 Природничі науки» за спеціальністю «104 Фізика та астрономія».

Офіційний опонент:

Професор кафедри технічної кібернетики
та комп'ютерних технологій імені В. Р. Мерктя,
Одеського національного морського університету
доктор фізико - математичних наук,
доцент



Микола ПОЛЄТАЄВ

Підпис проф. М. І. Полетаєва засвідчую

Вчений секретар ОНМУ



Тетяна КОРОБКО