УТВЕРЖДАЮ

директор
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Федеральный исследовательский центр химической физики
им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
В.А. Надточенко

2 марта 2021 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук

на диссертационную работу Смирнова Антона Андреевича «Фотоиндуцированное формирование полупроводниковых наночастиц в полимерных матрицах», представленную на соискание степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.21 – лазерная физика

Диссертационная работа А. А. Смирнова посвящена исследованию процессов формирования полупроводниковых наночастиц в полимерных матрицах под воздействием лазерного излучения. В работе рассмотрены материалы на основе полиметилметакрилата (ПММА), действие ультрафиолетового лазерного излучения на которые приводит к формированию и росту наночастиц CdS.

Экспериментально автором детально исследован рост наночастиц внутри полимера с целью выявления роли термических и фотохимических механизмов процесса, а также предложена теоретическая модель, позволяющая объяснить полученные в эксперименте результаты.

Для модификации материала автором применялось как импульсное лазерное излучение, так и УФ светодиоды на 365 нм совместно с разработанным автором термостатом для лучшего контроля условий эксперимента.

А.А. Смирновым показаны возможности модификации исследуемых материалов и создания в них микроразмерных люминесцентных структур методами прямой лазерной записи, а также создания периодических люминесцентных структур с использованием прозрачных микросфер в качестве фокусирующих элементов лазерного излучения.

Кроме того, автором рассмотрен ряд теоретических задач, имеющих отношение к росту наночастиц в ограниченной области материала под действием лазерного излучения.

Актуальность работы

Работа А.А. Смирнова является актуальной ввиду современного активного развития светодиодных технологий и прозрачной электроники. Полученные в работе результаты и используемые методы могут применяться для создания новых типов метаматериалов, светодиодных систем и систем интерфейса. Формирование люминесцентных структур оптическими методами прямо внутри полимерной матрицы обладает рядом преимуществ по сравнению с традиционными технологиями. А именно, это относительная простота технологии, а также возможность создавать структуры в объеме материала. Проведенные в диссертационной работе исследования и теоретические разработки могут быть впоследствии применены для оптимизации технологических процессов и дальнейшего развития методов лазерного создания наноматериалов.

Диссертация А. А. Смирнова состоит из введения, пяти глав, приложения, заключения, списка публикаций автора по теме исследования, списка цитируемой литературы. Общий объем диссертации составляет 121 страницу, включая 83 рисунка и 3 таблицы. Список цитируемой литературы содержит 118 источников, список публикаций автора по теме исследования – 23 работы, из них 10 статей в журналах из списка Web of Science Core Collection.

Во введении автором обсуждается актуальность исследования, сформулированы цели и задачи работы, приведено ее краткое содержание, научная новизна и практическая ценность, перечислены основные положения, выносимые на защиту. В этом же разделе автором сделан обзор литературы по теме работы.

В первой главе сравнивается фотоиндуцированное формирование наночастиц CdS в матрице ПММА в двух различных исходных системах: ПММА с добавлением нерастворимого соединения $Cd(C_{12}H_{25}S)_2$ и ПММА с добавлением растворимого прекурсора $Cd(N(SCNEt_2)_2)_2$ (TEDBCd).

Доказано, что соединение TEDBCd может быть использовано в качестве прекурсора для фотоиндуцированной модификации полимерного материала с целью формирования в нем наночастиц CdS.

Вторая глава представляет собой подробное экспериментальное исследование фотоиндуцированного синтеза и роста наночастиц сульфида кадмия в матрице ПММА с подобранным ранее прекурсором. Изучено изменение оптических свойств материала в зависимости от условий непрерывно оптического УФ воздействия (интенсивность излучения и температура термостата). В результате эксперимента получена дозовая зависимость оптической плотности материала, причем скорость изменения оптической плотности зависит от температуры. Также показано, что рост оптического поглощения материала на выбранной длине волны происходит с задержкой относительно начала процесса УФ облучения. Полученные результаты интерпретируются с точки зрения зарождения и роста полупроводниковых наночастиц внутри полимерной матрицы в результате УФ воздействия. Формирование наночастиц CdS подтверждено методами просвечивающей электронной микроскопии.

В третьей главе представлена теоретическая модель формирования полупроводниковых наночастиц CdS в полимерной матрице с растворимым прекурсором под воздействием ультрафиолетового излучения. Эта модель позволяет объяснить экспериментальные

результаты, полученные во второй главе. Предполагается, что рост частиц внутри матрицы происходит по гетерогенному механизму, а сам процесс ограничивается скоростью распада молекул прекурсора. В рамках используемой модели произведен расчет оптической плотности материала в различные моменты времени при УФ воздействии. Результаты теоретического расчета сопоставляются с полученными ранее экспериментальными данными.

В четвертой главе показано лазерно-индуцированное формирование люминесцентных структур на основе наночастиц CdS в исследуемых материалах. Применено импульсное излучение наносекундного лазера на длине волны 355 нм. Рассмотрено два способа создания микроструктур. Во-первых, это прямая лазерная запись сфокусированным излучением. Во-вторых, это создание периодических люминесцентных структур. Для этого автором использовано покрытие материала слоем прозрачных диэлектрических микросфер. Такая маска работает как массив микролинз при лазерном воздействии на материал. Полученные люминесцентные структуры исследованы методами конфокальной сканирующей микроскопии. Периодические структуры, созданные с помощью лазерного воздействия через маску из микросфер, исследованы также методами атомно-силовой микроскопии.

В пятой главе рассмотрены две теоретические задачи лазерно-индуцированного формирования наночастиц внутри полимерной матрицы в пространственно ограниченной области. В этой главе показана возможность эффекта захвата продуктов распада прекурсора при действии сфокусированного лазерного излучения растущими нанокластерами. Это обеспечивает локализацию сформированных наночастиц в ограниченной области материала. Далее обсуждается задача о термическом разрушении прекурсора вблизи металлической наночастицы в полимерной матрицу под воздействием ультракоротких лазерных импульсов. Рассмотрение таких процессов представляет интерес для создания т.н. экситон-плазмонных сред, в которых внутри полимерной матрицы имеются одновременно наночастицы металла и полупроводника.

В диссертации также имеется приложение. В нем представлены первые полученные автором результаты исследований изменения оптических свойств под воздействием УФ излучения материалов, в которых внутри полимерной матрицы содержится два прекурсора: один для формирования полупроводниковых частиц сульфида кадмия, а другой – для формирования металлических наночастиц золота.

В заключении перечислены основные результаты работы.

Научная новизна исследования

В диссертационной работе подобрано соединение, подходящее для использования в качестве растворимого в ПММА прекурсора для фотоиндуцированного формирования наночастиц CdS – бис(1,1,5,5-тетраэтил-2,4-дитиобиурето) кадмий(II). Впервые показано, что при воздействии УФ излучения на твердый раствор этого соединения в ПММА в нем возможно формирование наночастиц CdS.

Рассмотрено применение светодиодных источников УФ излучения с длиной волны 365 нм для исследования фотохимических процессов в полимере.

Изучена кинетика формирования полупроводниковых нанокластеров внутри полимера. Показано, что в исследуемой системе фотоиндуцированный процесс роста наночастиц является фотохимическим, а его выход зависит от температуры.

Разработана теоретическая модель, позволяющая объяснить наблюдаемые в эксперименте особенности кинетики фотоиндуцированного роста наночастиц CdS.

Продемонстрированы возможности лазерного структурирования таких материалов, в том числе, с использованием маски из прозрачных полимерных микросфер.

Рассмотрены теоретические модели роста наночастиц в ограниченной области материала под действием сфокусированного лазерного излучения. Также исследован вопрос о термоиндуцированном распаде прекурсора вблизи металлической наночастицы, что важно для создания сложных экситон-плазмонных нанокомпозитов с близким расположением подсистем, либо для задач фотоиндуцированного роста наночастиц типа «ядро-оболочка».

Практическая значимость исследования

Результаты диссертационной работы могут представлять интерес для изготовления оптических и оптоэлектронных устройств, светоизлучающих микросистем, прозрачной электроники. Методика создания фотоиндуцированных нанокомпозитов с одновременным контролем температуры образца и наблюдением за его оптическими свойствами может быть распространена и на другие подобные материалы. Описанное в работе применение мощных УФ светодиодов для воздействия на материал способствует миниатюризации экспериментальных установок, экономически выгодно по сравнению с лазерными и ламповыми источниками излучения, а также более оправдано с экологической точки зрения.

Интересным с точки зрения приложений представляется применение маски из прозрачных диэлектрических микросфер при лазерном структурировании материала позволяет создавать периодические массивы люминесцирующих микроразмерных областей. При этом параметры лазерного излучения могут быть подобраны так, чтобы полимерная матрица не повреждалась при таком воздействии, а модификация материала заключалась в локальном создании в нем полупроводниковых наночастиц. Проведенные в работе исследования дают представление о механизмах формирования исследуемых нанокомпозитов и могут в дальнейшем обосновать выбор материалов и параметров оптического излучения для изготовления подобных и более сложных наноструктурированных материалов. Результаты, полученные автором диссертации, могут быть рекомендованы для использования в ИТМО, ИОФ РАН, ИТ СО РАН, ФИЦ ХФ РАН.

Замечания по диссертационной работе

По диссертации может быть сделан ряд замечаний

1. В работе предлагается теоретическая модель объясняющая эволюцию спектров в процессе роста нанокристаллов CdS основанная на приближении эффективных масс для описания ширины запрещенной зоны. Применение этой теории позволило получить аналитическое выражение для сдвига края полосы поглощения во времени. Приближение эффективных масс является весьма грубым приближением, наряду с этим опубликован ряд работ, в которых приводится феноменологические формулы,

которые более точно описывают положение края полосы поглощения. Было бы полезно провести численное моделирование эффекта сдвига края полосы с использованием этих формул.

2. В работе измерены спектры поглощения и спектры люминесценции. К сожалению, автор не представил спектры действия (фотовозбуждения) люминесцентных полос.
3. К сожалению, как обычно, в диссертации встречаются опечатки. В подписи к рисункам 4.17, 4.18, 4.19 стоит «в области 1», вместо этого по смыслу должно быть «в области 2» и «области 3».

Заключение

Отмеченные недостатки не влияют на общую положительную оценку работы. Диссертация А. А. Смирнова является самостоятельным исследованием, выполненным на высоком научном уровне. Результаты работы обладают несомненной научной и практической ценностью, опубликованы в журналах с высоким импакт-фактором, в частности, Applied Surface Science, Optical Materials Express, а также докладывались на международных и российских конференциях.

Диссертационная работа А. А. Смирнова соответствует требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.21 – лазерная физика. Автореферат диссертации соответствует ее содержанию.

Диссертация и отзыв на нее обсуждались на семинаре лаборатории нанофотоники 0113 ФИЦ ХФ РАН 2 марта 2021 г. (протокол № 1/2021). На семинаре присутствовало 8 человек.

Отзыв составил
к.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник

Арсений Валерьевич Айбуш

Подпись А.В. Айбуша удостоверяю
Ученый секретарь ФИЦ ХФ РАН

Ларичев М.Н.

02.03.2021 г.

Сведения о ведущей организации
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, 119991, Москва, ул. Косыгина, 4, телефон: +7 (499) 137-29-51, E-mail: icp@chph.ras.ru