

ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук
Смирнова Антона Андреевича
на тему: «Фотоиндуцированное формирование
полупроводниковых наночастиц в полимерных матрицах»
по специальности 01.04.21 – лазерная физика

Актуальность темы. В диссертационной работе А.А. Смирнова исследуются физико-химические процессы, сопровождающие формирование наночастиц CdS в матрице полиметилметакрилата (ПММА), в которую внедрены прекурсоры $\text{Cd}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{S})_2$ и $\text{Cd}(\text{N}(\text{SCNEt}_2)_2)_2$ под воздействием 3-ей и 4-ой гармоник излучения Nd:YAG лазера наносекундного диапазона, а также физические и оптические свойства образующихся наночастиц и композитных наноматериалов. Композитные материалы, состоящие из полимерного матрикса и различных наноструктур, зачастую обладают уникальными свойствами и представляют значительный интерес для многих отраслей промышленности, в частности, для фотоники, электроники, медицины. Способы получения таких материалов можно условно разделить на две основные группы. Одни основаны на внедрении готовых наноструктур в матрикс, другие на самосборке (синтезе) требуемых наноструктур внутри матрикса в результате разложения определенных прекурсоров при воздействии внешних физических факторов. В диссертационной работе А.А. Смирнова применяется последний способ. В качестве физического фактора используется фотохимическое и/или фототермическое действие импульсного лазерного или непрерывного светодиодного излучения УФ диапазона на прекурсоры и сенсibiliзирующие добавки. В качестве прекурсоров используются ранее упомянутые комплексные соединения, которые содержат кадмий и серу. Образцы для исследований изготавливались в виде пленок толщиной 100-300 мкм методом полива или в виде объемных блоков методом радикальной полимеризации. Вследствие лучевой обработки в

матрице ПММА образуются фотолюминесцентные центры со спектром излучения близким к известному спектру фотолюминесценции квантовых точек CdS. Используемые в работе прекурсоры существенно отличаются своей растворимостью в полимерной матрице ПММА, что позволило выявить фундаментальные механизмы формирования квантовых точек типа CdS и их распределение в зависимости от начальных условий и режимов синтеза. Важное место в работе занимает теоретическая часть, посвященная математическому моделированию физико-химических процессов, индуцируемых воздействием УФ света на прекурсоры в полимерной матрице. Помимо методических, экспериментальных и теоретических глав в диссертационной работе А.А. Смирнова имеется глава, посвященная практическим применениям развиваемого подхода, а именно, возможности структурирования квантовых точек в полимерной матрице с помощью управляемых в пространстве и времени световых полей. Тема рассматриваемой диссертации безусловно является актуальной, полученные результаты имеют приоритетный характер и востребованы мировым научным сообществом.

Научная новизна и практическая значимость исследований. В диссертации получены и представлены результаты, обладающие научной новизной, имеющие практическую значимость:

- Впервые рассмотрено лазерное воздействие на материалы ПММА/ $\text{Cd}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{S})_2$, полученные методом объемной полимеризации.
- Подобрано растворимое в ПММА соединение $\text{Cd}(\text{N}(\text{SCNEt}_2)_2)_2$, способное служить в качестве прекурсора для синтеза наночастиц CdS в полимерном матриксе.
- Разработана патентоспособная методика выращивания наночастиц в прозрачном матриксе с оптическим контролем этого процесса с помощью светодиодных источников белого света в режиме реального времени.

- Впервые изучены механизмы образования кластеров, связанные с термо- и фото- индуцированными процессами в полимерном матриксе. Показано преобладающее значение нетермических каналов.
- Показана возможность управляемого структурирования наночастиц внутри полимерного матрикса путем сканирования лазерного пучка или с помощью маски.
- Разработаны теоретические модели формирования и роста нанокомпозитного фотолюминесцентного материала в полимерном матриксе.

Диссертационная работа Смирнова А.А. состоит из введения и 5-ти глав, завершают диссертацию приложение, заключение, список публикаций и список цитируемой литературы. Работа изложена на 121 странице, включая 83 рисунка и 3 таблицы; список цитируемой литературы насчитывает 118 наименований. Результаты работы опубликованы в 10 рецензируемых статьях и доложены на 12 конференциях, которые имели всероссийский или международный статус, получен патент на способ измерения экстинции.

Во введении сделан обзор литературы по тематике работы, обоснована актуальность темы, сформулированы цели и задачи работы, ее научная новизна и значимость, защищаемые положения.

В первой главе исследуется формирование люминесцирующих нанокластеров, содержащих сульфид кадмия, при воздействии импульсного лазерного УФ излучения (длительность импульса ~ 15 нс) с длиной волны $\lambda=266$ нм на блочный полимер (ПММА) с добавленным в него нерастворимым соединением кадмия $\text{Cd}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{S})_2$. Для сравнения аналогичное воздействие осуществлялось на чистый прекурсор (порошок дитиолата кадмия). Рассмотрена конкуренция термо- и фотопроцессов и их влияние на формирование фотолюминесцентных частиц. Далее представлены результаты экспериментов УФ-индуцированной модификации пленки ПММА с внедренным растворимым соединением - циклическим дитиолатом кадмия $\text{Cd}(\text{N}(\text{SCNEt}_2)_2)_2$. В этом случае воздействия на пленку осуществлялось несколькими источниками УФ излучения: Nd:YAG лазер,

работающий на третьей ($\lambda=355$ нм) и четвертой ($\lambda=266$ нм) гармониках, и непрерывные светодиоды ($\lambda=365$ нм).

Во второй главе исследуется эволюция оптического поглощения композитного материала ПММА + прекурсор $\text{Cd}(\text{N}(\text{SCNEt}_2)_2)_2$ при воздействии УФ излучения и его фотолюминесцентных свойств. Результаты проведенных исследований интерпретируются с точки зрения роста наночастиц CdS внутри полимерной матрицы. Предложена методика измерения оптических свойств прозрачных материалов в ходе фотохимических реакций с помощью светодиодов, излучающих белый свет. На основании теории Ми проведен расчет спектра поглощения оптического излучения и дана оценка распределения по размерам наночастиц CdS, формирующихся в результате светового и термического воздействия. Материалы главы дополнены снимками, полученными на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ), подтверждающими формирование частиц CdS. По результатам ПЭМ исследований получены гистограммы распределения наночастиц внутри ПММА матрицы по размерам.

В третьей главе предложена теоретическая модель формирования наночастиц CdS в полимерной матрице с растворимым прекурсором под воздействием УФ излучения. В ней учитывается фотоиндуцированный распад молекул прекурсора, рост полупроводниковых наночастиц, а также зависимость оптического поглощения наночастиц от размера. Исследовано, динамика оптического поглощения полимерной пленки в ходе фотохимического процесса. Рассчитанные результаты соответствуют результатами экспериментов, описанных в главе 2.

В четвертой главе рассмотрены возможности формирования люминесцентных структур в материале полимер + прекурсор (ПММА + $\text{Cd}(\text{N}(\text{SCNEt}_2)_2)_2$) с помощью третьей гармоники Nd:YAG лазера ($\lambda=355$ нм). Исследованы зависимости люминесцентных свойств областей, облученных сфокусированным лазерным пучком, от плотности энергии в импульсе и экспозиции. Далее рассмотрены возможности получения люминесцентных структур прямым рисованием лазерным пучком при различных скоростях

сканирования. Также в этой главе продемонстрировано создание люминесцентных структур с помощью слоя прозрачных микросфер диаметром 10 мкм. Полученные структуры исследуются методами конфокальной сканирующей микроскопии и атомно-силовой микроскопии.

В пятой главе теоретически рассмотрены две задачи, касающиеся вопросов модификации материала, то есть лазерно-индуцированного формирования наночастиц внутри матрицы, в локально ограниченной области. Во-первых, обсуждаются возможности локализации области роста частиц в результате распада прекурсора при воздействии сфокусированного лазерного излучения. Во-вторых, рассмотрена задача о разрушении прекурсора вблизи металлической наночастицы внутри полимерной матрицы при воздействии ультракороткими лазерными импульсами.

Достоверность результатов, опубликованных в данной работе, не вызывает сомнения. **Выводы**, приведенные в диссертации, **обоснованы** и соответствуют представленным результатам. 10 статей, опубликованные по результатам работы в высокорейтинговых изданиях, индексируемых Web of Science и Scopus, указывают на существенную **научную значимость** и **новизну** результатов.

В целом диссертация А.А. Смирнова является законченным исследованием, представляет собой решение актуальных задач, объединенных общим подходом.

Уровень решаемых задач соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Содержание диссертации соответствует специальности 01.04.21- -лазерная физика

Автореферат и опубликованные работы достаточно полно отражают основное содержание диссертации и характеризуют результаты проведенных исследований.

В то же время в работе имеются некоторые недостатки:

1. Название диссертации «Фотоиндуцированное формирование полупроводниковых наночастиц в полимерных матрицах» слишком общее.

Следовало бы в названии указать конкретные используемые в работе материалы - полимерную матрицу ПММА и полупроводниковые наночастицы CdS или их прекурсоры.

2. В введении диссертации было бы желательно привести данные о фотолюминесцентных свойствах квантовых точек CdS и затем соотносить с ними спектры фотолюминесценции полимерных матриц и прекурсоров, измеряемые после воздействий на них оптическим излучением. Встречающиеся в диссертации формулировки типа “типичный для CdS спектр фотолюминесценции” не дают представления о реальной картине.

3. В подписях к Рисункам 1.1 и 1.2 и в ряде других мест диссертации, где идет речь об оптической плотности, следовало бы указывать толщину образцов.

4. В обзоре литературы отсутствуют ссылки на ранние работы о лазерном формировании микроструктур из наночастиц в полимерных пленках с идеологией, как в диссертации (см., например, Bagratashvili V.N et al, Laser fabrication of periodic microstructures from silver nanoparticles in polymer films. Laser Phys, 2010).

5. Практически все формулировки защищаемых положений содержат три-четыре предложения, большинство которых можно рассматривать как независимые утверждения. Следовало бы вычленив наиболее значимые результаты и сформулировать каждый из них одним предложением.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация “Фотоиндуцированное формирование полупроводниковых наночастиц в полимерных матрицах” является завершенной научно-квалификационной работой, которая по критериям актуальности, научной новизны, значимости обоснованности и достоверности выводов отвечает требованиям “Положения о порядке присуждения ученых степеней”, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24.09.2013 г, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор Смирнов Антон Андреевич,

заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.21 - лазерная физика.

Официальный оппонент:

Доктор физико-математических наук,

Ведущий научный сотрудник

Института фотонных технологий

Федерального научно-исследовательского центра "Кристаллография и фотоника" Российской Академии Наук

Свиридов Александр Петрович

подпись

Свиридов
" 03 " 03 2021 г.

Контактные данные:

тел.: +7(495) 8510342, e-mail: sviridoa@gmail.com

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация: 05.27.03 - Квантовая электроника

Адрес места работы:

119333, г. Москва, Ленинский проспект, д. 59

Федеральный научно-исследовательский центр "Кристаллография и фотоника" Российской Академии Наук, Отдел лазерной атомно-молекулярной технологии / Лаборатория лазерной химии

Тел 8 (499) 135-63-11; e-mail: office@crys.ras.ru

Согласен на обработку персональных данных.

Свиридов

/А.П. Свиридов/

Подпись А.П. Свиридова удостоверяю:

Ученый секретарь ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН

Л.А. Дединова
/Л.А. Дединова/

" 03 " 03 2021 г.

