

## **ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА**

на диссертационную работу

**Аль-Майяхи Хайдер Али Насер**

на тему: **«Разработка полимерных нанокомпозитов, содержащих**

**полупроводниковые квантовые точки»**,

представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук

по специальности 2.6.6. Нанотехнологии и наноматериалы

На сегодняшний день лазеры находят применение в телекоммуникациях, здравоохранении, визуализации, быту, а также позволяют проводить фундаментальные исследования в различных областях. Создание полимерных лазерно-активных сред на основе квантовых точек (КТ) может решить ряд существующих проблем в данной области и позволит создать лазеры с улучшенными оптическими и генерационными свойствами.

Рассматриваемая диссертационная работа Аль-Майяхи Х. «Разработка полимерных нанокомпозитов, содержащих полупроводниковые квантовые точки» посвящена получению полупроводниковых квантовых точек с улучшенными фотолюминесцентными свойствами и созданию полимерных нанокомпозитов на их основе.

**Актуальность работы.** Лазеры находят применение в различных областях науки и техники. Лазеры на красителях получили широкое распространение за счёт возможности плавной перестройки длины волны излучения от ближнего УФ до ближнего ИК. Тем не менее, такие устройства требуют постоянной настройки и калибровки для поддержания стабильности излучения. Также они имеют меньшую эффективность и деградируют с течением времени по сравнению с активно разрабатываемыми полупроводниковыми лазерами. Недостатками же полупроводниковых лазеров являются высокая стоимость, недостаточная спектральная перестраиваемость и необходимость роста на жёсткой подложке.

Создание лазерно-активных сред на основе квантовых точек может позволить решить ряд задач. Такие лазеры, активированные квантовыми точками,

будут демонстрировать высокую фото- и термостабильность, а также будут обладать низкими значениями порогового тока.

В качестве матрицы для лазерно-активных сред предпочтение отдается оптически прозрачным полимерам с высокой лучевой прочностью. Наиболее подходящим является полиметилметакрилат (ПММА), имеющий аморфную структуру и обладающий большой твёрдостью, теплостойкостью и высоким модулем упругости.

Таким образом, целью данной работы является получение полимерных нанокомпозитов, содержащих полупроводниковые квантовые точки, для создания высокоэффективных лазерно-активных сред.

**Научная новизна** работы состоит в разработке одностадийного метода получения КТ со структурой ядро/оболочка/оболочка. Данный метод позволяет получить КТ CdSe/CdS/ZnS с улучшенными фотолюминесцентными свойствами по сравнению со структурами ядро CdSe.

Предложена технология получения полимерных нанокомпозитов на основе ПММА, содержащих КТ CdSe, CdSe/CdS, CdSe/ZnS, CdSe/CdS/ZnS. В работе исследованы оптимальные концентрации вводимых КТ для получения нанокомпозитов с высокой интенсивностью фотолюминесценции без ее тушения.

Работа обладает **практической значимостью**, которая обусловлена тем, что полученные данные могут быть использованы для создания высокоэффективных лазерно-активных сред на основе КТ.

Показана перспективность использования тонкопленочных нанокомпозитов на основе ПММА, содержащих КТ CdSe, CdSe/CdS, CdSe/ZnS, CdSe/CdS/ZnS. Полученный тонкопленочный нанокомпозит на основе ПММА, содержащий КТ CdSe/CdS/ZnS в концентрации 0,01 моль/л, характеризуется максимальной интенсивностью фотолюминесценции (более чем в 4 раз по сравнению с КТ CdSe) и может быть использован для создания оптических приборов.

Диссертационная работа изложена на 125 страницах, включая 11 таблиц и 49 рисунков. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, методической и экспериментальной части, выводов, списка цитируемой



литературы (152 наименования).

**Во введении** обоснована актуальность и показана степень разработанности темы диссертации, сформулирована ее цель и основные задачи, описана научная новизна и практическая и теоретическая значимость работы. Охарактеризованы основные положения, выносимые на защиту, личный вклад автора, апробация результатов и публикации по представленной работе. Описана структура и объем диссертации.

**В первой главе** проведен обзор научной литературы, в котором рассмотрены оптические свойства КТ, различные методы их получения. Особое внимание уделено применению КТ в качестве лазерно-активной среды, а также особенностям полимерных нанокомпозитов, содержащих КТ.

**Во второй главе** приведено описание реактивов, использованных для получения КТ CdSe, CdSe/CdS, CdSe/ZnS, CdSe/CdS/ZnS, а также нанокомпозитов на основе ПММА, содержащих полученные КТ. Представлены методики получения КТ CdSe в различных средах, а также методики получения КТ со структурой ядро/оболочка, ядро/оболочка/оболочка. Описаны методы исследования полученных экспериментальных образцов (ПЭМ, РФА, спектрофотометрия, спектрофлуориметрия).

**В третьей главе** диссертационной работы приведены результаты экспериментов и их обсуждение. Первый раздел третьей главы посвящен исследованию КТ CdSe, полученных в различных реакционных средах: водно-этанольном, диэтиленгликоле и глицерине. Исследовано влияние температуры и времени синтеза на фотолюминесцентные свойства КТ, полученных в водно-этанольной среде. Выявлено, что с повышением температуры синтеза от 60 до 180 °С увеличивается размер нанокристаллов с 2,0 до 5,2 нм.

Проведен сравнительный анализ фотолюминесцентных свойств КТ одинакового размера (~ 3,0 нм), полученных в разных средах. Выявлено, что для КТ, полученных в глицерине, наблюдался наиболее узкий эмиссионный пик, а интенсивность фотолюминесценции была в 3 раза больше по сравнению с КТ, полученных в других средах. Так же КТ, полученные в глицерине,

характеризовались наименьшей люминесценцией дефектов без создания структуры ядро/оболочка.

Разделы 3.2-3.3 посвящены исследованию КТ со структурой ядро/оболочка CdSe/CdS, CdSe/ZnS. Исследовано влияние толщины оболочки на фотолюминесцентные свойства КТ. С увеличением толщины оболочки наблюдали улучшение фотолюминесцентных свойств и рост интенсивности фотолюминесценции, а затем ее спад при дальнейшем росте оболочки. Показано, что наращивание оболочки CdS на поверхности КТ CdSe, полученных при 150 °С, приводило к увеличению интенсивности фотолюминесценции на ~90 %, при этом пик фотолюминесценции сдвигался в длинноволновую область. Наращивание оболочки ZnS на поверхности КТ CdSe, полученных при 150 °С, приводило к увеличению интенсивности фотолюминесценции на ~90 % и практически не смещало эмиссионный пик.

Раздел 3.4 посвящен исследованию КТ со структурой ядро/оболочка/оболочка CdSe/CdS/ZnS. Выявлено, что КТ CdSe/CdS/ZnS, полученные при 150 °С, отличались улучшенными фотолюминесцентными свойствами по сравнению с КТ CdSe, интенсивность фотолюминесценции возрастала на ~75%.

Далее в работе были получены тонкопленочные полимерные наноконкомпозиты на основе ПММА, содержащие КТ CdSe, CdSe/CdS, CdSe/ZnS, CdSe/CdS/ZnS. Исследовано влияние типа и концентрации КТ на фотолюминесцентные свойства наноконкомпозитов. Выявлено, что для КТ CdSe, CdSe/CdS, CdSe/ZnS с увеличением концентрации от 0,001 М до 0,01 М характерен рост интенсивности фотолюминесценции, а затем ее падение вследствие агрегации КТ и концентрационному тушению. Показано, что для наноконкомпозитов, содержащие КТ CdSe/CdS/ZnS, увеличение концентрации КТ не приводило к падению интенсивности фотолюминесценции и смещению пиков в более длинноволновую область, что может свидетельствовать об отсутствии агрегации частиц и эффективности структур ядро/оболочка/оболочка.

**В заключении** представлены выводы по диссертационной работе.



**Апробация работы.** Основные результаты диссертации представлены в 9 научных работах, в том числе 3 статьи в журналах из перечня ВАК и индексируемых в Scopus.

По диссертационной работе можно сделать следующие **замечания**.

1. Из текста диссертации неясно, как были выбраны интервалы температур синтеза КТ в различных средах (водно-этанольной, глицерине, диэтиленгликоле). Так, в водно-этанольной среде получены КТ при  $160^{\circ}\text{C}$ , в диэтиленгликоле при  $150^{\circ}\text{C}$ , в глицерине при  $150^{\circ}\text{C}$ .

2. На рис. 3.8 приведены спектры фотолюминесценции КТ CdSe, полученные в различных средах. Неясно для какого размера КТ приведены спектры.

3. По результатам рентгеновской дифрактометрии автор предполагает наличие различных фаз КТ, но по представленным дифрактограммам образцов (рис. 3.2, рис. 3.11, рис. 3.22, рис. 3.3) затруднительно делать вывод о составе и структуре.

4. В работе приведены результаты исследований влияния КТ CdSe/CdS на генерационные свойства красителя Нильского красного. Установлены максимальная концентрация красителя, порог генерации красителя, содержащий КТ, но в актуальности и литературном обзоре неоднократно автор указывает на преимущества лазеров на полимерных нанокompозитах по сравнению с лазерами на красителях. В дальнейшем в работе для полимерных нанокompозитов не проведены сравнения оптических свойств с красителями, содержащими КТ.

5. Из диссертационной работы непонятно были ли проведены исследования по оценке распределения КТ в матрице ПММА.

6. Учитывая, что в диссертационной работе разработана технология получения тонкопленочных нанокompозитов на основе ПММА, содержащих КТ CdSe, CdSe/CdS, CdSe/ZnS, CdSe/CdS/ZnS было бы целесообразно подтвердить новизну научных решений соответствующими патентами, а их практическую применимость актами внедрения.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

**Достоверность** результатов работы и обоснованность основных выводов автора подтверждается использованием комплекса взаимодополняющих современных апробированных методов исследования (просвечивающая электронная микроскопия, спектральными методами), воспроизводимостью результатов экспериментов. Интерпретация методов исследования основана на современных представлениях о свойствах КТ CdSe, CdSe/CdS, CdSe/ZnS, CdSe/CdS/ZnS. Полученные результаты согласуются с результатами других авторов, изучающих свойства КТ CdSe, CdSe/CdS, CdSe/ZnS, CdSe/CdS/ZnS. Диссертация выполнена на достаточно хорошем научном уровне.

Содержание диссертации в полной мере соответствует паспорту специальности 2.6.6. Нанотехнологии и наноматериалы по следующим пунктам:

3.1. Экспериментальные исследования процессов получения и технологии наноматериалов, формирования наноструктур на подложках, синтеза порошков наноразмерных простых и сложных оксидов, солей и других соединений, металлов и сплавов, в том числе редких и платиновых металлов.

3.2. Выявление влияния размерного фактора на функциональные свойства и качества наноматериалов.

3.7. Исследование структуры, свойств и наноструктурированных материалов.

Диссертационная работа Аль-Майяхи Хайдера Али Насера на тему: «Разработка полимерных нанокомпозитов, содержащих полупроводниковые квантовые точки», представленная на соискание ученой степени кандидата технических наук, является законченной научно-квалификационной работой, в области получения, исследования и применения КТ, в которой разработан новый метод получения КТ со структурой ядро/оболочка/оболочка, а также разработана технология получения тонкопленочных полимерных нанокомпозитов на основе ПММА, содержащих КТ CdSe, CdSe/CdS, CdSe/ZnS, CdSe/CdS/ZnS.



Диссертация соответствует требованиям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», утвержденным приказом ректора № 1523ст от 17.09.2021 г., предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор Аль-Майяхи Хайдер Али Насер заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.6. Нанотехнологии и наноматериалы.

Официальный оппонент

кандидат химических наук (1.4.2 Аналитическая химия), старший научный сотрудник лаборатории концентрирования Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН)

Дженлода Рустам Харсанович

119991, Российская Федерация, ГСП-1, г. Москва, ул. Косыгина, д.19

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институт геохимии и аналитической химии им.В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН)

Тел.: +7(495) 939-70-28

e-mail: dzhenloda@geokhi.ru



10.08.2023г.