

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

Полупроводниковые лазеры находят применение в широком спектре областей, включая здравоохранение и передачу информации, а также позволяют проводить фундаментальные научные исследования. Для решения ряда проблем, понижающих эффективность излучения, было решено использовать полимерные лазерно-активные среды на основе квантовых точек (КТ), позволяющие получить лазер с улучшенными оптическими и генерационными свойствами.

Рассматриваемая диссертационная работа Аль-Майяхи Хайдера Али Насера «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. Для решения широкого спектра научных и прикладных задач требуется использование лазеров с определёнными заданными характеристиками. Наиболее широко используемыми лазерами являются лазеры на красителях, которые, однако, быстро деградируют с течением времени. Основной характеристикой такого лазера является возможность осуществлять плавную перестройку длины волны генерируемого излучения.

При использовании квантовых точек в качестве активаторов лазерной среды устраняется основная проблема современной микро- и оптоэлектроники — «размывание» носителей заряда в энергетическом окне порядка кТ, приводящее к деградации свойств приборов при повышении рабочей температуры. Кроме того, все важнейшие для применений характеристики

материала, например, время излучательной рекомбинации, время энергетической релаксации между электронными подуровнями, коэффициенты оже-рекомбинации и т. д., оказываются кардинально зависящими от геометрического размера и формы квантовой точки. Таким образом, изменяя состав, размер и форму квантовых точек, можно реализовывать активные лазерные среды с заданными свойствами.

К материалу матрицы лазерно-активной среды также предъявляется ряд требований. Матрица должна быть оптически прозрачной, обладающей большой твёрдостью, теплостойкостью и при этом высоким модулем упругости. Подобные характеристики имеют некоторые полимеры, в частности полиметилметакрилат (ПММА).

Поэтому актуальной задачей является разработка технологии получения полимерных лазерно-активных сред с квантовыми точками, которые бы отвечали современным требованиям.

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

Научная новизна. В выполненной диссертационной работе для получения КТ со структурой ядро/оболочка/оболочка разработан одностадийный метод, позволяющий получать КТ CdSe/CdS/ZnS с лучшими оптическими характеристиками по сравнению со структурой ядро CdSe.

Разработана технология получения тонкопленочных нанокомпозитов на основе ПММА, содержащих КТ CdSe, CdSe/CdS, CdSe/ZnS, CdSe/CdS/ZnS. Исследовано влияние концентрации вводимых КТ на фотолюминесцентные свойства тонкопленочных нанокомпозитов. Подобраны оптимальные концентрации для каждого типа структур, позволяющие добиться максимальной интенсивности фотолюминесценции без ее тушения.

Практическая значимость. Разработанный метод синтеза полимерных нанокомпозитов с КТ CdSe/CdS/ZnS может быть использован для создания высокоэффективных лазерно-активных сред.

Показано, что тонкопленочный нанокомпозит на основе ПММА,

содержащий КТ CdSe/CdS/ZnS в концентрации 0,01 моль/л, характеризуется интенсивностью фотолюминесценции в 4 раза превышающей фотолюминесценцию КТ CdSe. Таким образом доказана перспективность использования нанокомпозитов на основе ПММА, содержащих КТ CdSe, CdSe/CdS, CdSe/ZnS, CdSe/CdS/ZnS 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 представлен литературный обзор, в котором рассмотрены оптические свойства полупроводниковых квантовых точек, методы их получения. Рассмотрены перспективы применения квантовых точек в качестве материала для создания лазерно-активных сред, а также методы получения и области применения полимерных нанокомпозитов, содержащих полупроводниковые квантовые точки. Особое внимание уделено квантовым точкам CdSe и возможностям модифицирования данных структур для улучшения фотолюминесцентных свойств. Изложены проблемы получения полимерных композитов на основе квантовых точек и пути их решения.

Во второй главе описаны методики синтеза коллоидных квантовых точек CdSe, CdSe/CdS, CdSe/ZnS, CdSe/CdS/ZnS. Приведено описание реактивов, использованных для их получения, а также нанокомпозитов на основе ПММА, содержащих полученные КТ. Перечислены методы исследования полученных наночастиц и композиционных материалов (ПЭМ, РФА, спектрофотометрия, спектрофлуометрия).

В третьей главе диссертационной работы приведены результаты экспериментов и их обсуждение. Продемонстрировано влияние реакционной среды (водно-этанольной, диэтиленгликоля и глицерина), температуры и времени синтеза на свойства КТ. Выявлено, что с повышением температуры синтеза от 60 до 180 °С увеличивается размер нанокристаллов с 2,0 до 5,2 нм. Также для КТ, полученных в глицерине, наблюдается наиболее узкий эмиссионный пик, максимальная интенсивность фотолюминесценции и минимальная люминесценция дефектов по сравнению с КТ, полученными в других средах.

Представлены структурные и оптические исследования КТ со структурой ядро/оболочка CdSe/CdS. Исследовано влияние количества прекурсоров на толщину оболочки КТ, их размер и свойства. Увеличение концентрации прекурсоров оболочки приводит к увеличению её толщины и размеров частиц. При наращивании оболочки наблюдается увеличение интенсивности фотолюминесценции на 90%, а также сдвиг максимума спектра в длинноволновую область. Дальнейший рост оболочки приводит к снижению интенсивности фотолюминесценции.

Далее представлены структурные и оптические исследования КТ со структурой ядро/оболочка CdSe/ZnS. Выявлено, что наращивание оболочки ZnS на поверхности КТ CdSe также приводит к увеличению интенсивности фотолюминесценции на 90%, однако при этом не наблюдается красного смещения максимума спектра фотолюминесценции. При покрытии КТ оболочкой из ZnS наблюдается сглаживание линии графика, что может свидетельствовать об уменьшении поверхностных дефектов при покрытии ядер CdSe оболочкой ZnS.

Проведено исследование КТ со структурой ядро/оболочка/оболочка CdSe/CdS/ZnS. Выявлено, что КТ CdSe/CdS/ZnS, полученные при 150 °С, отличаются улучшенными фотолюминесцентными свойствами по сравнению с КТ CdSe, при этом наблюдается увеличение интенсивности фотолюминесценции на ~75%.

В заключительной части главы представлена технология получения тонкопленочных полимерных нанокомпозитов на основе ПММА, содержащих КТ CdSe, CdSe/CdS, CdSe/ZnS, CdSe/CdS/ZnS. Исследовано влияние типа и концентрации КТ на фотолюминесцентные свойства нанокомпозитов. Выявлено, что зависимость фотолюминесцентных свойств композитов от концентрации КТ CdSe, CdSe/CdS и CdSe/ZnS достигает максимума при концентрации в 0,01 М. Для нанокомпозитов, содержащих КТ CdSe/CdS/ZnS, увеличение концентрации КТ не приводит к падению интенсивности фотолюминесценции и смещению пиков в более длинноволновую область. Предполагается, что это может свидетельствовать об отсутствии агломерации 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. В работе нет чёткого обоснования выбора полупроводниковых частиц в качестве активаторов лазерно-активной среды.
2. При исследовании генерационных свойств полученных композитов, содержащих квантовые точки и красители, отсутствуют данные по нанокомпозитам, содержащим квантовые точки CdSe, CdSe/ZnS, CdSe/CdS/ZnS.
3. Квантовые точки имеют размерность менее 5-6 нм, что затрудняет анализ кристалличности структуры методами РФА и РСА. Желательно было бы провести дополнительные исследования структуры полученных квантовых точек.
4. В работе исследованы фотолюминесцентные свойства полимерных нанокомпозитов на основе ПММА, содержащие КТ в концентрации 0,001 М, 0,005 М и 0,01 М. Чем обоснован выбор шага изменения концентрации, а также почему не представлены полимерные композиты

с более низкими и с более высокими концентрациями, чем приведённые в работе.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Достоверность результатов работы и обоснованность основных выводов автора подтверждается использованием комплекса взаимодополняющих современных апробированных методов исследования (просвечивающая электронная микроскопия, метод дифрактометрии, спектрофотометрия, спектрофлуометрия), 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 высоком 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 завершённой 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

доктор физико-математических наук, специальность 01.04.07 (по новой классификации - 1.3.8) «Физика конденсированного состояния», профессор, заведующий кафедрой теоретической и вычислительной физики Южного федерального университета

Бугаев Лусеген Арменакович


«10» Августа 2023 г.

Физический факультет, Южный федеральный университет,
344090, Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 5.
Тел.: +7 (988) 544-77-52
E-mail: bugaev@sfedu.ru

Подпись Л.А. Бугаева заверяю

