

ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию на соискание ученой степени
кандидата химических наук Саиджонова Бедила Мукимжоновича
на тему: «Направленный синтез и оптические свойства коллоидных
двумерных наноструктур $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x/\text{CdS}(\text{ZnS})$ – перспективных
люминофоров белого света»
по специальности 02.00.21 – «химия твердого тела»

Диссертационная работа Саиджонова Бедила Мукимжоновича посвящена разработке люминофоров на основе коллоидных двумерных наночастиц CdSe . Актуальность проведенного исследования вызвана необходимостью создания новых высокоэффективных и доступных люминофоров, которые могли бы заменить дорогостоящие люминофоры на основе редкоземельных элементов в современных светоизлучающих устройствах. Доступные растворные методы получения и обработки коллоидных полупроводниковых наночастиц в перспективе предоставляют возможность получать недорогие люминофоры с заданными оптическими свойствами. Двумерные наночастицы халькогенидов кадмия являются единственными представителями люминесцентных коллоидных низкоразмерных структур, которые характеризуются атомарно точными толщинами. Благодаря реализации в них эффекта размерного квантования строго в одном измерении – по толщине, эти наночастицы не подвержены эффекту неоднородного уширения спектров флуоресценции, что делает их уникальными объектами как для фундаментальных исследований низкоразмерных полупроводниковых структур, так и для различных применений. Это является причиной растущего интереса к этим материалам.

Основное внимание в работе уделено разработке наноструктур, характеризующихся варьируемыми оптическими свойствами и подавленной реабсорбцией излучения. Хотя в настоящее время разработаны методы

получения наночастиц с квантовыми выходами флуоресценции, достигающими значений до 100%, при высоких концентрациях наночастиц наблюдается гашение их излучения, что связано с эффектами реабсорбции и безызлучательного переноса энергии между частицами. Эффекты реабсорбции излучения сильно выражены в случае двумерных наночастиц халькогенидов кадмия из-за практически полного отсутствия стоксового сдвига между полосами экситонного поглощения и излучения. Поэтому стратегией повышения эффективности светодиодов конвертерного типа на основе полупроводниковых наночастиц является создание наноструктур, не подверженных эффектам реабсорбции излучения.

В рамках работы диссертанта впервые получены 2D-наночастицы, излучающие белый свет с высокими квантовыми выходами флуоресценции и не подверженные эффектам реабсорбции излучения. В частности, показано, что введение легирующего атома меди в ультратонкие двумерные наночастицы CdSe позволяет спектрально разделять полосы поглощения и излучения наночастиц благодаря подавлению полосы экситонной флуоресценции. Полученные частицы, характеризующиеся подавленной реабсорбцией излучения и высокими квантовыми выходами излучения (до 95%), привлекательны не только для генерации белого света, но и для создания высокоэффективных люминесцентных концентраторов.

Разработана методика синтеза 2D-нанопластин в форме градиентных твердых растворов $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$, комбинирующих возможность гибкой подстройки фотофизических свойств и подавленную реабсорбцию излучения. Установлено, что степень перекрытия полос поглощения и излучения градиентных 2D-нанопластин $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ можно контролировать путем изменения их состава благодаря проявлению эффекта «экситонной антенны». Показано, что благодаря широким полосам излучения, охватывающим весь видимый спектральный диапазон, 2D-нанопластинки на основе твердых растворов $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ показывают превосходные индексы цветопередачи, достигающие значений > 90 , что делает их перспективными

для создания на их основе светодиодов. С использованием этих материалов изготовлены прототипы светодиодов белого света, характеризующиеся рекордно высокими значениями световой отдачи, достигающими 250 лм/Вт. Показана корреляция между степенью перекрытия полос поглощения и излучения наночастиц $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ и световой отдачи прототипов светодиодов, изготовленных на их основе.

В работе также большое внимание уделено разработке двумерных гетероструктур на основе нанопластинок CdSe, обладающих варьируемыми и узкими полосами флуоресценции. Комбинирование таких гетероструктур, излучающих в разных спектральных диапазонах, в перспективе позволит создавать светоизлучающие устройства с заданными фотометрическими свойствами. В рамках данной работы впервые получены гетероструктуры CdSe/Cd(Zn)S типа «ядро оболочка» с узкими полосами излучения (< 25 нм), варьирующимися в спектральном диапазоне 500-635 нм. Представлены корреляции между составом, размером, структурой и оптическими свойствами таких гетероструктур. В частности, показано, что варьирование состава наночастиц в системе CdSe-CdS позволяет получать гетероструктуры $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x/\text{CdS}$ с градиентным составом, которые сочетают гибко варьируемую полосу излучения и подавленную реабсорбцию фотонов. Полученные в рамках данной работы наноструктуры представляют большой интерес для создания высокоэффективных светодиодов с заданными оптическими свойствами.

При выполнении работы использован комплекс независимых взаимодополняющих методов исследования. Достоверность полученных результатов подтверждает хорошее соответствие данных, полученных разными методами.

Представленные в работе результаты обладают несомненной новизной и стимулируют дальнейшее развитие исследований в области наноструктурированных полупроводниковых люминесцентных материалов и

их приложения в современных светоизлучающих устройствах. Выводы и рекомендации, вытекающие из работы, содержат практическую и научную значимость и обоснованы результатами экспериментов.

Основное содержание диссертации изложено в пяти статьях, опубликованных в высокорейтинговых журналах.

По диссертационной работе имеются следующие вопросы:

- 1) В тексте диссертации, в целом довольно хорошо написанном, встречаются неудачные формулировки мыслей, некорректные с точки зрения грамматики формулировки, некоторые утверждения недостаточно аргументированы. Не совсем удачно построен обзор литературы, где в самом начале, например, с подробностями рассмотрены вопросы фотофизики полупроводниковых наночастиц различной морфологии, и только в следующих разделах рассматриваются реальные примеры наноструктур и описываются различия их морфологий. В обзоре не выделяется информация о классификации наноразмерных полупроводниковых гетероструктур (тип I-тип II), хотя в дальнейшем тексте приведено большое количество отсылок к этой классификации. Слишком малое внимание уделено наиболее распространенным материалам данного класса – нульмерным квантовым точкам (КТ), и более конкретному сравнению преимуществ и недостатков 2D-нанопластин по сравнению с ними.
- 2) В тексте диссертации не уделено внимание вопросу фотостабильности исследуемых материалов. Поскольку основная цель разработки материалов – это применение их в качестве люминофоров в источниках света конвертерного типа, долговечность материалов становится критически важным параметром. В то же время, полупроводниковые наночастицы, в частности КТ, характеризуются крайне высокой подверженностью фотоиндуцированным изменениям спектральных

характеристик и квантового выхода флуоресценции в условиях их облучения источниками различной природы (лазеры или широкополосные источники) и мощности, включая как «затухание», так и «разгорание» флуоресценции, спектральные сдвиги, и т.д. Кроме того, эти изменения могут происходить совершенно по-разному для различных фазовых состояний наночастиц – в коллоидном растворе, в конденсированном состоянии, в композитной пленке. К сожалению, в диссертации вопрос фотостабильности характеристик флуоресценции 2D-нанопластин и гетероструктур на их основе не рассматривается даже на уровне обзора литературы.

- 3) Наибольший практический интерес представляют результаты раздела 3.2. «Генерация белого света с использованием двумерных градиентных твердых растворов $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x/\text{CdS}$ », поскольку полученные материалы обладают одновременно и высокими значениями квантового выхода флуоресценции, и малой реабсорбцией излучения, что важно для применения в светоизлучающих устройствах. Приведенные результаты с высокой степенью достоверности свидетельствуют о сложном процессе формирования градиентных структур в процессе их коллоидного синтеза, где центральная часть нанопластин обогащена селенидом кадмия, а периферийные участки обогащены сульфидом кадмия. Можно предположить, что синтез подобных объектов будет очень чувствителен к условиям его проведения и характеризоваться более низкой воспроизводимостью, чем остальные методы, описанные в диссертации. К сожалению, этот вопрос не рассмотрен в данном разделе, что могло бы сильно украсить работу и укрепить выводы автора.
- 4) При изготовлении светодиодов конвертерного типа полученные в работе материалы смешивали с раствором ПММА в хлороформе и наносили на поверхность коммерческих светодиодов, излучающих в ближней УФ-области (380 нм). В диссертации не приводятся сведения

массовом составе и морфологии таких композитов, что важно для оптимизации спектральных характеристик, эффективности преобразования излучения и возможном массовом производстве композитов. Более конкретный пример – на рис. 41 в спектре «композитного» светодиода присутствует интенсивная полоса при 380 нм, относящаяся к излучению исходного светодиода. Присутствие этой полосы явно не приводит к ухудшению цветовых координат устройства, но в то же время очевиден вред такого излучения для глаз наблюдателя. Соответственно, увеличение массы или массовой доли флуорофора в композите могло бы существенно снизить интенсивность УФ-полосы в спектре финального устройства. Кроме того, вызывает вопросы рассмотрение эффектов полимерной матрицы в конце диссертации, т.к. не ясно, наблюдались ли эффекты сильного изменения спектральных характеристик 2D-нанопластин ранее при изготовлении светодиодов аналогичным способом, и оказывали ли эти эффекты влияние на характеристики устройств.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 02.00.21 – «химия твердого тела» (по химическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова, а также оформлена, согласно приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

Изложенное выше позволяет сделать вывод, что соискатель Саиджонов Бедил Мукимжонович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – «химия твердого тела».

Официальный оппонент:

Кандидат химических наук,

Заместитель заведующего лабораторией Нано-биоинженерии Национального исследовательского ядерного университета МИФИ (Московский инженерно-физический институт)

Самохвалов Павел Сергеевич



09.11.2021.