

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 Б.М. Саиджонова посвящена получению люминофоров на основе двумерных наночастиц CdSe с улучшенными оптическими свойствами. Актуальность проведенного исследования обусловлена высокой потребностью в эффективных люминофорах белого света с заданными оптическими свойствами для устройств освещения. Одновременное повышение эффективности и улучшение оптических свойств современных светодиодов белого света затруднено из-за широких и практически неварьируемых полос излучения традиционно используемых люминофоров на основе редкоземельных элементов. Кроме того, ограниченные запасы редкоземельных элементов, которые являются основой современных светодиодов белого света, ставят под угрозу дальнейшее развитие оптоэлектроники. Коллоидные полупроводниковые наночастицы представляют собой класс низкоразмерных структур, которые характеризуются варьируемой полосой излучения, широкой полосой возбуждения и высокими квантовыми выходами излучения, что делают их превосходными кандидатами для создания люминофоров для светоизлучающих устройств. Дешевые растворные методы получения и обработки коллоидных полупроводниковых наночастиц позволяют в перспективе получать доступные люминофоры с заданными оптическими свойствами. Однако реальное приложение коллоидных полупроводниковых наночастиц в светоизлучающих устройствах в настоящее время ограничено из-за концентрационного тушения фотолюминесценции наночастиц, что

обусловлено эффектом реабсорбции излучения. Следовательно, разработка наноструктур с подавленной реабсорбцией излучения и заданными оптическими свойствами необходима для создания светоизлучающих устройств с высокой световой отдачей.

Объектами исследования являются двумерные наноструктуры $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x/\text{CdS}(\text{ZnS})$, характеризующиеся атомарно точными толщинами. Благодаря уникальным атомарно-точным толщинам и строгому квантовому ограничению носителей заряда в одном измерении эти наноструктуры не подвержены эффекту неоднородного спектрального уширения, что делает их важными как для различных приложений, так и для исследований фундаментальных свойств низкоразмерных полупроводниковых систем. Основное внимание в работе уделено разработке методов синтеза двумерных наноструктур, характеризующихся подавленной реабсорбцией излучения и варьируемыми оптическими свойствами. В ходе выполнения работы проведен значительный объем исследований: разработаны методики синтеза двумерных наночастиц халькогенидов кадмия различного состава, изучены взаимосвязи оптических и электронных свойств наночастиц от их состава и структуры.

В рамках данной работы определены условия роста и возможности генерации белого света с помощью ультратонких популяций двумерных наночастиц CdSe . Показано, что люминесцентные и фотометрические свойства наночастиц CdSe могут быть варьированы изменением условий их синтеза, что позволило разработать методы подавления реабсорбции излучения двумерных наночастиц CdSe путем введения легирующих атомов меди и синтеза градиентных твердых растворов.

Работа имеет достаточно выраженную научную новизну полученных результатов. Впервые получены наночастицы, характеризующиеся подавленной реабсорбцией излучения и высокими квантовыми выходами генерации белого света. В частности, установлено, что введение легирующих атомов меди в ультратонкую популяцию двумерных наночастиц CdSe

(2.5МС) позволяет подавить полосу экситонного излучения и увеличить квантовый выход излучения до 95 %. Впервые получены прототипы светодиодов белого света на основе двумерных наночастиц CdSe с использованием легированных медью наночастиц CdSe в качестве люминофора и УФ-чипа в качестве источника возбуждения.

Для получения наночастиц с варьируемыми люминесцентными и фотометрическими характеристиками и подавленной реабсорбцией излучения разработана методика получения градиентных твердых растворов $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$. Детально изучены условия роста и оптические свойства градиентных твердых растворов $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$. Показано, что благодаря возможности изменения положения полос экситонного и дефектного излучения твердые растворы $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ позволяют получать люминофоры с фотометрическими свойствами, варьируемыми в широком диапазоне. Установлено, что спектральное разделение полос поглощения и излучения твердых растворов $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ связано с проявлением эффекта «экситонной антенны». Показано, что домены, насыщенные серой градиентных твердых растворов $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ вступают в качестве «экситонных антенн», которые, поглощая свет, направляют фотогенерированные носители заряда в домены, насыщенные серой, где происходит их излучательная рекомбинация. Установлено, что изменение состава градиентных твердых растворов $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ позволяет варьировать степень перекрытия их полос поглощения и излучения. На основе градиентных твердых растворов $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ получены прототипы светодиодов белого света с рекордно высокими значениями световой отдачи, достигающими 250 лм/Вт. Показано, что световая отдача прототипа светодиода коррелирует со степенью перекрытия полос поглощения и излучения наночастиц. Это показывает влияние реабсорбции излучения двумерных наночастиц на эффективность светодиодов, полученных на их основе.

Большое внимание в работе уделено разработке методов варьирования положения полос экситонного поглощения и излучения двумерных наночастиц CdSe. В частности, разработан метод получения гетероструктур CdSe/CdS и CdSe/ZnS типа «ядро-оболочка» с излучением, охватывающим спектральный диапазон 530-635 нм. Детально исследовано влияние состава и размера на оптические и электронные свойства полученных гетероструктур. Формирование гетероструктур и их структура детально охарактеризованы методами колебательной спектроскопии, включая Рамановскую спектроскопию и спектроскопию ИК-поглощения. Представлены корреляции между составом, размером и оптическими свойствами полученных гетероструктур. Разработанные гетероструктуры, характеризующиеся узкими полосами излучения (18-20 нм) также представляют интерес для создания светоизлучающих устройств. Предложенный в рамках данной работы метод синтеза гетероструктур CdSe/Cd(Zn)S позволяет получать большое количество наночастиц без примесей побочных фаз, что делает его привлекательным для массового производства функциональных гетероструктур.

Впервые получены градиентные гетероструктуры $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x/\text{CdS}$, сочетающие варьруемую полосу фотолюминесценции и подавленную реабсорбцию излучения. Установлено, что спектральное разделение полос поглощения и излучения гетероструктур $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x/\text{CdS}$ связано с их градиентной структурой. Показано, что варьирование состава ядра ($\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$) и толщины оболочки гетероструктур $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x/\text{CdS}$ позволяет получать наночастицы с фотолюминесценцией, охватывающей диапазон длин волн 500-600 нм.

При выполнении работы использован целый комплекс современных методов исследования: просвечивающая электронная микроскопия, электронная и рентгеновская дифракция, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной

плазмой, Рамановская спектроскопия и спектроскопия ИК-поглощения. Хорошее соответствие данных, полученных разными методами, подтверждает достоверность полученных результатов.

Рекомендации и выводы, вытекающие из содержания работы, несомненно, имеют высокую практическую и научную значимость и полностью обоснованы результатами экспериментов.

По работе имеются следующие замечания:

1. Утверждение, что механизм излучения гетероструктур CdSe 0.38 S 0.68/CdS аналогичен механизму излучения наночастиц CdSe 0.38 S 0.68, за исключением вклада оболочки, которая также выступает в качестве экситонной «антенны» требует более детального пояснения
2. В Диссертации приводится величина квантового выхода излучения (до 95%!) для двумерных наночастиц CdSe – нужна методика измерения.
3. Как правило коллоидные квантовые точки обладают широким спектром дефектного излучения (детальный анализ- диссертация А.В.Кацабы, ФИАН, 2021). В чем принципиальное отличие «дефектного» излучения для 3D и 2D систем?
4. Требуется пояснения выражение: «двумерные наночастицы являются идеальными кандидатами для создания высокоэффективных люминесцентных концентраторов»

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.

Таким образом, соискатель Саиджонов Бедил Мукимжонович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – «химия твердого тела».

Официальный оппонент:

Доктор физико-математических наук, профессор
высококвалифицированный главный научный сотрудник Отдела
люминесценции им. С.И. Вавилова,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физический
институт им. П.Н. Лебедева РАН

Витухновский Алексей Григорьевич

08.11.2021