

## ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертацию на соискание ученой степени

кандидата химических наук Графовой Валерии Павловны

на тему: «Атомарно-тонкие гибридные наноструктуры производных ZnSe: синтез в коллоидных системах, структура и оптические свойства»

по специальности 1.4.15. химия твердого тела

Новые технические решения требуют разработки новых материалов с заданными характеристиками и/или оптимальных методов их получения. В этом плане исследование Графовой Валерии Павловны, направленное на разработку методик синтеза атомарно-тонких 2D наноструктур в коллоидных системах, представляется несомненно **актуальным** и крайне интересным.

Представляет интерес и объект синтеза, выбранный автором – наноструктуры селенида цинка. Этот интерес обусловлен тем, что ZnSe, являясь прямозонным полупроводником со сравнительно большой запрещенной зоной и выраженным экситонным эффектом, весьма перспективен для использования в УФ спектральном диапазоне. Кроме того, информация о результатах исследований, связанных с синтезом и изучением двумерных наноструктур или нанопластинок (2D) халькогенидов цинка весьма ограничена. Тогда как такого рода 2D нанопластины с двумерной электронной структурой могут рассматриваться как новый класс полупроводниковых материалов с атомарно точной толщиной и рекордно узкими экситонными полосами поглощения и люминесценции, использование которых может привести к стремительному развитию в областях связанных с фотоникой и оптоэлектроникой.

Также, следует отметить, что несмотря на то, что коллоидные методы выращивания подобных полупроводниковых 2D нанопластинок зарекомендовали себя как продуктивные и удобные, использование их ограничивается очень узким набором материалов, в основном халькогенидами

кадмия. В связи с этим, работа В.П. Графовой, большая часть которой посвящена исследованию процессов формирования нанопластин ZnSe с различной толщиной и в некоторой степени оптимизации параметров синтеза, представляет значительный интерес как с фундаментальной, так и прикладной точек зрения. А разработанные методики синтеза и модификации наноструктур ZnSe, по-видимому, могут быть распространены и на другие материалы, относящиеся к классу халькогенидов цинка.

Всё вышеперечисленное делает представленное исследование Графовой В.П. актуальным и важным как в плане развития фундаментальных аспектов химии твёрдого тела и материаловедения, так и с точки зрения открытия новых перспектив в решении целого спектра прикладных задач, связанных с разработкой новых материалов для фотокатализа, светодиодов, транзисторов, фотодетекторов, биосенсоров и т.д.

**Научная новизна** представленной работы определяется тем, что автором определены условия формирования двумерных наноструктур селенида цинка с разной толщиной, заданной с точностью в один монослой. При этом особо следует выделить и тот факт, что автором определены оптимальные условия формирования **ранее неописанных** наноструктур с экситонным максимумом поглощения 293 нм и проведена их комплексная характеристика (определены кристаллическая структура, геометрические размеры, состав), показано, что данная группа наноструктур демонстрирует интенсивную экситонную люминесценцию. Разработаны подходы к обмену лигандов на поверхности двумерных наноструктур, что позволило сдвигать спектральное положение узких экситонных полос поглощения в красную спектральную область, сохраняя экситонную люминесценцию в диапазонах УФ-А и УФ-В.

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов, списка цитируемой литературы (108 наименований). Текст диссертации изложен на 118 страницах машинописного текста, содержит 87 рисунков и 9 таблиц.

Научные положения, выносимые автором на защиту, полностью основаны на результатах проведенных исследований, четко сформулированы и охватывают ключевые моменты, отраженные в тексте диссертации и полностью обоснованы. Автором показано что, использование метода анизотропного коллоидного роста наноструктур ZnSe в системе олеат цинка – октадецен – олеил- и октиламин – элементный селен) температуре  $\sim 120$  °C позволяет получить двумерную морфологию и приводит к существенному увеличению латеральных размеров двумерных листов до 800 нм с трансформацией базальных плоскостей в анион-терминированные с сохранением структуры вюрцита. Обнаружено, что полярные базальные плоскости синтезированных наноструктур  $[\text{Zn}_2\text{Se}_3(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_3)(\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{NH}_3)]$  могут быть модифицированы путем обмена лигандов в полярных органических растворителях, что позволяет изменять состав наноструктур и приводить к сдвигу экситонных полос поглощения и люминесценции в длинноволновую область. Также обнаружено, что прецизионно заданная толщина с точностью в один монослой полученных наноструктур состава  $[\text{Zn}_2\text{Se}_3(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_3)(\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{NH}_3)]$  приводит к рекордно узким экситонным полосам (ширина  $\sim 10$  нм) при комнатной температуре в спектрах поглощения и люминесценции.

Достоверность представленных результатов обеспечивается использованием широкого спектра прецизионных взаимодополняющих методов физико-химического анализа.

Основным подтверждением новизны, достоверности и значимости полученных данных, является их публикация в рецензируемых авторитетных научных изданиях соответствующего профиля, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ. По теме диссертации автором опубликовано три статьи.

Также работа многократно апробирована на всероссийских и международных научных конференциях. Исследования были поддержаны Российским научным фондом.

В целом, рассматриваемая диссертационная работа представляет собой завершенное научное исследование в области химии твердого тела, выполнена на высоком научном уровне, подтверждающим квалификацию автора, соответствует специальности **1.4.15. химия твердого тела**, а именно следующим ее направлениям: – разработка и создание методов синтеза твердофазных соединений и материалов; – изучение твердофазных химических реакций, их механизмов, кинетики и термодинамики, в том числе зародышеобразования и химических реакций на границе раздела твердых фаз, а также топохимических реакций и активирования твердофазных реагентов; – установление закономерностей «состав–структура–свойство» для твердофазных соединений и материалов; – изучение влияния условий синтеза, химического и фазового состава, а также температуры, давления, облучения и других внешних воздействий на химические и химико-физические микро- и макроскопические свойства твердофазных соединений и материалов.

Однако, несмотря на общее положительное впечатление, к работе имеются ряд вопросов и замечаний:

1. В качестве замечания формального характера надо отметить использование автором в тексте работы формулировок, которые являются так называемыми англицизмами и усложняют восприятия материала диссертации.

В тексте работы часто встречаются неудачно сформулированные выражения.

Так, например, *стр. 22 «Истоки коллоидного синтеза берутся из работы Фарадея, ...»*. На той же странице *«... ускоряет скорость...»*. *Стр. 23 «...в этот момент преодолевается энергия активации зародышеобразования...»*. *Стр. 47 «...концентрация иона металла в синтетическом растворе...»*. *Стр. 55 «...наиболее влиятельный фактор...»*. *Стр. 62 «...добиваться ускорения времени нуклеации...»*, *«...плавающая температура...»*. *Стр. 86 «спектр  $Se3d$  можно подогнать двумя пиками»* и так далее.

2. Из текста диссертации не понятно, что автор имеет в виду под словами *«...после видимой нуклеации...»*. Впервые это выражение встречается на *стр. 48* при описании методик синтеза. Однако далее при обсуждении

результатов автор пишет: «Как только **наблюдается видимое помутнение** реакционной смеси (рис. 34), то есть **происходит процесс нуклеации**, во избежание последующего роста не целевых популяций, температуру синтеза медленно снижали до 120 °С под действием разницы с комнатной температурой». Если мы говорим о синтезе наноразмерных образований, то каким образом нуклеация может быть видимой?

Кроме того, при прочтении фразы возникает вопрос методического характера – какое **действие** автор имеет в виду, когда сообщает: «...температуру снижали до 120 °С **под действием** разницы с комнатной температурой».

3. Требуется пояснение утверждение автора о том, что при масштабировании синтеза (увеличение колбы с 25 мл до 100 мл) индукционный период до момента нуклеации увеличивается. С чем это может быть связано? (Нуклеация (зародышеобразование) – это физико-химический процесс, а размер колбы нельзя считать, по-видимому, физико-химическим параметром).

Как автор объясняет тот факт, что проблему нуклеации при масштабировании решает так называемое «*кратковременное повышение температуры в течение 10-40 мин*» (стр. 61-62).

4. На каком основании индикатором качественной очистки от постсинтетических продуктов автор считает стабильность коллоидного раствора. Каким образом эта стабильность оценивается? (стр. 65)
5. Рис. 60. На основании анализа кривой потери массы автор делает вывод о том, что материал ( $ZnSe$  2,5 МС) разлагается в два этапа. Однако на кривой можно выделить как минимум три точки перегиба свидетельствующие об изменении скорости потери массы, что может быть связано с разными процессами.
6. Стр. 88. При описании результатов термогравитермического анализа (рис. 64) автор связывает дополнительную потерю массы 7% с процессом кристаллизации растворителя и возможными остатками воды. Это требует дополнительного пояснения, например, о месте локализации этих примесей и их возможном влиянии на свойства материала.
7. Для стабилизации полученных наноструктур автор использует лиганды различной природы. Возможно ли существование синтезированных в работе наноструктур селенида цинка без стабилизаторов, а если нет, то что происходит с этими структурами?

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 специальности 1.4.15. 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 требованиям Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель Графова Валерия Павловна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15. химия твердого тела.

Официальный оппонент:

доктор химических наук, заведующий кафедрой физической химии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)»

Альмяшева Оксана Владимировна

07.12.2023

Контактные данные:

тел.: 7(921)7970040, e-mail: almjasheva@mail.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:

02.00.21 – Химия твердого тела

Адрес места работы:

197022, г. Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова, дом 5 литера Ф

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)»

Кафедра физической химии

Тел.: 8(812)347-65-97; e-mail: ovalmiasheva@etu.ru

Подпись сотрудника Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина) О.В. Альмяшевой удостоверяю:

Начальник ОДС

07.12.23

