

## **Заключение диссертационного совета МГУ.014.8**

**по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук**

Решение диссертационного совета от «15» декабря 2023 г. № 145

О присуждении Графовой Валерии Павловне, гражданке Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Атомарно-тонкие гибридные наноструктуры производных ZnSe: синтез в коллоидных системах, структура и оптические свойства» по специальности 1.4.15 – «Химия твердого тела» принята к защите диссертационным советом «3» ноября 2023 г., протокол № 142.

Соискатель Графова Валерия Павловна, 1994 года рождения, в 2017 году окончила бакалавриат факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования (ФГБОУ ВО) «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» по направлению «химическая технология», а в 2019 году с отличием окончила магистратуру факультета наук о материалах Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования (ФГБОУ ВО) «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» по направлению «Химия, физика и механика материалов».

В 2023 году Графова В.П. окончила очную аспирантуру химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» по направлению «Химические науки». С июля 2022 г. по настоящее время работает в должности инженера в лаборатории химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования (ФГБОУ ВО) «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

Диссертация выполнена в лаборатории химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов кафедры неорганической химии

химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

Научный руководитель:

**Васильев Роман Борисович** – доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», профессор кафедры наноматериалов факультета наук о материалах

Официальные оппоненты:

**Альмяшева Оксана Владимировна** – доктор химических наук, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина), заведующий кафедрой физической химии

**Бричкин Сергей Борисович** – доктор химических наук, Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, главный научный сотрудник, и.о. заведующего отделом нанофотоники

**Головань Леонид Анатольевич** – доктор физико-математических наук, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», профессор кафедры общей физики и молекулярной электроники физического факультета МГУ

дали положительные отзывы на диссертацию.

Соискатель имеет 12 работ по теме диссертации, из них 3 статьи, все она опубликованы в реферируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Scopus, Web of Science, RSCI, а также в изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.15 – «Химия твердого тела».

1. Селюков А.С., Данилкин М.И., Елисеев С.П., Кузнецов А.С., **Графова В.П.**, Климонский С.О., Вайнер Ю.Г., Васильев Р.Б., Витухновский А.Г., Динамика релаксации люминесценции планарных и свернутых нанокристаллов CdSe в матрице фотонного кристалла // Квантовая электроника. 2020. 50(3), с.252-255. Импакт-фактор – 1.194 (WoS), доля участия – 40%

1. Kurtina Daria A., **Grafova Valeria P.**, Vasil'eva Irina S., Maksimov Sergey V., Zaytsev Vladimir B., Vasiliev Roman B., Induction of Chirality in Atomically Thin ZnSe and CdSe Nanoplatelets: Strengthening of Circular Dichroism via Different Coordination of Cysteine-Based Ligands on an Ultimate Thin Semiconductor Core // Materials. 2023. 16(3). p. 1073. Импакт-фактор – 3.748 (WoS), доля участия – 50%

2. Lyudmila S. Basalaeva, Tatyana A. Duda, Kirill V. Anikin, **Valeriia P. Grafova**, Roman B. Vasiliev, Alexander G. Milekhin, Phonons of atomically thin ZnSe nanoplatelets grown by colloidal method // The Journal of Physical Chemistry C. 2023. 127 (27). p. 13112. Импакт-фактор – 4.177 (WoS), доля участия – (40%)

На диссертацию и автореферат поступило 3 дополнительных отзыва, все положительные.

Выбор официальных оппонентов обосновывался тем, что Альмяшева Оксана Владимировна, Бричкин Сергей Борисович и Головань Леонид Анатольевич имеют высокую компетенцию и опыт научной работы в области химии твердого тела; основная часть публикаций официальных оппонентов близка по своей направленности к рассматриваемой диссертации и посвящена разработке методов синтеза функциональных наноматериалов на основе неорганических соединений, исследованию влияния условий синтеза, химического и фазового состава на свойства неорганических соединений, анализу взаимосвязи «состав-структура-свойство» для нанокристаллических материалов.

Диссертационный совет отмечает, что представленная диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований:

1. Разработаны методики синтеза двумерных наноструктур селенида цинка с прецизионной толщиной 2.5 и 4 монослоя и латеральными размерами до 800 нм в коллоидной системе олеат цинка – октадецен – олеил – и октиламин – элементный селен. Наноструктуры ZnSe с толщиной 2.5 монослоя препаративно получены и использованы как платформа для дальнейшей модификации впервые.

2. Установлены температурные интервалы образования индивидуальных популяций наноструктур и показано строго фиксированное спектральное положение экситонных максимумов  $293 \pm 1$  нм для 2.5-слойной и  $347 \pm 1$  нм для 4-слойной популяций от времени при заданной температуре. Обнаружено необычно продолжительное время индукции до 1 часа перед началом нуклеации и последующего роста для популяции 2.5 монослоя.

3. Установлено, что в отличие от неполярной  $(11\bar{2}0)$  ориентации 4-слойной популяции, наноструктуры ZnSe с толщиной 2.5 монослоя формируются в модификации вюрцита с полярной кристаллографической ориентацией базальной плоскости  $(11\bar{2}1)$ , терминированной атомами селена, что коррелирует с четкой треугольной огранкой кристаллов в базальной плоскости. В качестве стабилизатора базальных граней выступает смесь положительно заряженных октил- и олеил – амина, что соответствует фиксированному формульному составу  $[\text{Zn}_2\text{Se}_3(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_3)(\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{NH}_3)]$ .

4. Разработаны методики модификации поверхности полученных наноструктур присоединением неорганических  $\text{Zn}^{2+}$  и ряда органических карбокси- R-COOH и тиол-содержащих R-SH лигандов, а также формирования неорганической оболочки ZnS в полярных органических растворителях. Это позволило последовательно увеличивать толщину наноструктур, сохраняя мотив кристаллической структуры и

монокристалльный характер и предполагая состав  $[\text{Zn}_4\text{Se}_3\text{Cl}_2]$ ,  $[\text{Zn}_4\text{Se}_3(\text{S-R})_2]$  и  $[\text{Zn}_4\text{Se}_3(\text{ZnS})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ , а также варьировать их стабильность в растворителях различной природы за счет терминальной группы лиганда.

5. В спектрах поглощения полученных наноструктур выявлены выраженные серии узких экситонных полос, отвечающих hh-e, lh-e и So экситонным переходам, со спектральной шириной порядка 10 нм при комнатной температуре. Установлено, что обмен лигандов сохраняет структуру узких экситонных полос, закономерно сдвигая их в красную область на величину до 40 нм при прецизионной модификации поверхности и толщины на уровне одной атомной плоскости. Обнаружена узкополосная экситонная люминесценция с максимумами  $300\pm 1$  нм,  $351\pm 1$  нм и  $396\pm 1$  нм, в том числе в практически важном УФ-В диапазоне, спектральное положение которой коррелирует с положением нижнего по энергии экситонного hh-e перехода в поглощении.

**Практическая значимость** работы Графовой В.П. обусловлена потребностью в методах синтеза не содержащих кадмий полупроводниковых наноструктур, использующихся в качестве оптических материалов для создания оптоэлектронных и фотонных устройств. Полученные наноструктуры, проявляющие узкополосную люминесценцию в диапазонах УФ-А и УФ-В с заданным с точностью 1 нм спектральным положением максимума, представляют интерес для создания светоизлучающих устройств ультрафиолетового диапазона.

Диссертация представляет собой самостоятельное законченное исследование, обладающее внутренним единством. Положения, выносимые на защиту, содержат новые научные результаты и свидетельствуют о личном вкладе автора в науку:

1. Условия роста наноструктур ZnSe в системе олеат цинка – октадецен – олеил – и октиламин – элементный селен при относительно низких ( $\sim 120$  °C) температурах позволяют получить двумерную морфологию, с латеральными размерами до 800 нм и анион-

терминированными базальными плоскостями структуры вюрцита, что соответствует составу наноструктур  $[\text{Zn}_2\text{Se}_3(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_3)(\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{NH}_3)]$ .

2. Полярные базальные плоскости 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. Например, взаимодействие с  $\text{ZnCl}_2$  приводит к формированию наноструктур состава  $[\text{Zn}_4\text{Se}_3\text{Cl}_2]$ , формально соответствующего прецизионному увеличению толщины точно на 2 атомных плоскости цинка, что обуславливает сдвиг экситонных полос поглощения и люминесценции в длинноволновую область.

3. Прецизионно заданная толщина с точностью 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 появлению в спектрах поглощения и люминесценции рекордно узких экситонных полос (ширина  $\sim 10$  нм при комнатной температуре) вследствие отсутствия неоднородного уширения.

На заседании 15 декабря 2023 г. диссертационный совет принял решение присудить Графовой В.П. ученую степень кандидата химических наук по специальности 1.4.15 – «Химия твердого тела».

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 23 человек, из них 11 докторов наук по специальности 1.4.15 – «Химия твердого тела», участвовавших в заседании, из 29 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за – 23, против – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Заместитель председателя

диссертационного совета МГУ.014.8

д.х.н., проф., член-корр. РАН

Гудилин Е.А.

Ученый секретарь

диссертационного совета МГУ.014.8

к.х.н.

Еремина Е.А.