

**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**

Диссертационная работа **Графовой В.П.** посвящена разработке методик синтеза атомарно-тонких 2D наноструктур производных селенида цинка в коллоидных системах и исследованию их состава, кристаллической структуры и оптических свойств. Такие наноструктуры представляют собой особый класс полупроводниковых наноматериалов с толщиной, заданной с точностью до одной атомной плоскости, и обладают перестраиваемыми абсорбционно-люминесцентными свойствами с рекордно узкими экситонными полосами поглощения и люминесценции.

Актуальность выбранной темы.

Благодаря выраженным размерно-зависимым свойствам, коллоидные нанокристаллы и наноструктуры на основе халькогенидов цинка чрезвычайно перспективны для применения в различных приложениях нанофотоники, включая светодиоды, фотодетекторы, биосенсоры, фотокатализаторы, системы визуализации и многих других. Атомарно-тонкие двумерные наноструктуры производных ZnSe обладают рядом уникальных свойств, среди которых наиболее впечатляющим выглядит возможность создания наночастиц с практически монодисперсной толщиной, обеспечивающей предельно узкие полосы излучения. Учитывая, что халькогениды цинка обладают большой шириной запрещенной зоны и яркими экситонными эффектами, они незаменимы для систем, работающих в УФ диапазоне спектра. Таким образом, тематика рассматриваемой диссертационной работы несомненно является очень актуальной.

Рассматриваемая диссертация представляет собой научно-квалификационную работу общим объемом 118 страниц, содержащую 87 рисунков, 9 таблиц и 108 ссылок на литературные источники. Работа состоит из введения, обзора современной литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов и списка цитированной литературы.

Во введении обосновывается актуальность выбранной темы диссертационной работы, формулируются цель и задачи исследования, перечислены объекты исследования, продемонстрирована научная новизна и практическая значимость полученных результатов, их достоверность и апробация, а также список публикаций по материалам работы.

В литературном обзоре:

- представлены характеристики и особенности кристаллической структуры и электронных свойств размерно-ограниченных полупроводниковых наносистем;
- описаны методы коллоидного синтеза полупроводниковых наноструктур;
- рассмотрены механизмы формирования и роста двумерных наносистем полупроводников $A^{\text{IV}}B^{\text{VI}}$ и их оптические свойства;
- проанализирована роль стабилизирующих лигандов и возможности управления характеристиками двумерных полупроводниковых наносистем за счет контроля свойств лигандов;
- сформулированы выводы и основные задачи исследования.

В экспериментальной части:

- приведены перечень и краткие характеристики использованных материалов и реагентов, условия синтеза образцов и методики их исследования.

Глава результаты и их обсуждение

В ходе выполнения диссертационной работы получено большое количество новых очень интересных результатов, среди которых можно выделить следующие:

- разработаны методики синтеза двумерных наносистем ZnSe, показано, что оптимальной температурой роста нанопластинок популяции 2.5 МС является 120 °С, а для популяции 4 МС -170 °С;
- установлено, что нанопластины с толщиной 2.5 МС ограничены полярной базальной плоскостью (11 $\bar{2}$ 1) с двумя симметричными направлениями роста, а пластины с толщиной 4 МС - неполярной базальной плоскостью и преимущественным ростом вдоль направления (0002);
- показано, что в условиях мягкого темплата коллоидного метода синтеза при строгом управлении скоростью нагрева реакционной смеси можно контролировать толщину наноструктур на атомарном уровне, при этом нет строгого ограничения для их латерального роста;
- установлены морфология, кристаллическая структура и состав нанопластинок ZnSe и их поверхности;
- разработаны эффективные способы замены нативных лигандов, показана возможность модификации цинковой базальной плоскости органическими лигандами, при этом стабильность и морфология наноструктур в коллоидных растворах полностью сохраняются;
- для наноструктур толщиной 2.5 МС с нативными лигандами показан состав $[Zn_2Se_3(C_8H_{17}NH_3)(C_{18}H_{33}NH_3)]$, а для наноструктур толщиной 2.5 МС, полученных путем обмена нативных лигандов на хлорид цинка - $[Zn_4Se_3Cl_2]$;
- при использовании в качестве основы наноструктур ZnSe 3.5 МС получены гетероструктуры ZnSe/ZnS;
- установлено, что кристаллическая фаза искаженного вюрцита характерна для всех образцов;
- обнаружено уменьшение деформации кристалла при обмене нативных лигандов на лиганды, не содержащие органические функциональные группы.

Надежность и достоверность, результатов, полученных в работе, подтверждается использованием широкого комплекса современных

экспериментальных методик исследования: стационарной абсорбционной и люминесцентной спектроскопии, ИК-Фурье-, КР-, ЯМР-спектроскопии, малоуглового рентгеновского рассеяния, просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии, а также теоретических методов - теории функционала плотности и молекулярной динамики.

Между тем, по тексту диссертации имеются некоторые замечания.

- В оглавлении: пространство от названия раздела/подраздела до указания номера страницы должно быть заполнено отточием.
- В подписях к рисункам, заимствованным из литературных источников, следует указывать соответствующую ссылку, несмотря на то, что по тексту такое указание имеется. Нет ссылок на источники в подписях к следующим рисункам: рис.3 (стр.13), рис.7 и 8 (стр.18), рис.13 (стр.25), рис.17 (стр. 31), рис.18 (стр. 32).
- Подписи к рисункам должны располагаться по центру. Это требование не выполнено в подписях к следующим рисункам: рис.5 (стр.15), рис.8 (стр.18), рис.12 (стр.24), рис.30 (стр.59), рис.45 (стр.72), рис.46 (стр.73), рис.51 (стр.77), рис.59 (стр.83), рис.60 (стр.84), рис.61 и рис.62 (стр.86), рис.63 (стр.87), рис.74 (стр.96), рис.81 и рис.82 (стр.102).
- На странице 29 используется сокращение ML, которое не введено в тексте и отсутствует в списке терминов.
- При ссылке на таблицу в тексте иногда используется сокращение «табл.», а следует применять полное «таблица», см. страницы 11, 85, 88, 89.
- Неудачные выражения:
 - на стр.4, середина второго абзаца: «...новый класс полупроводниковых материалов с атомарно точной толщиной, заданной с точностью одной атомной плоскости,...».
 - на стр.16: в части предложения «...если же учитывать такое взаимодействие, то в той же точке зона расщепляется на двукратно и четырёхкратно вырожденные подзоны, *которые* будут являться энергией спин-орбитального расщепления,...», - пропущено слово «*которые*»;

- на стр. 74: «В доказательства описанной гипотезы....» пропущено слово «качестве»;
- на стр. 105: «При получении увеличении эффективной толщины..», лучше: «При увеличении эффективной толщины..».
- Имеется также некоторое количество опечаток, непоставленных или лишних запятых.

Однако указанные замечания являются чисто техническими и ни в коей мере не снижают высокой значимости проведенного исследования. Рассматриваемая диссертация выполнена на очень высоком уровне на актуальную тему. В работе получен целый ряд новых фундаментальных результатов, имеющих перспективу практического применения. Надежность полученных данных не вызывает сомнения. Выводы работы убедительны и хорошо обоснованы. Текст изложен лаконично понятным языком. Автореферат адекватно отражает содержание диссертации. Автор работы – Графова В.П. продемонстрировала высокий уровень квалификации.

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 Графова Валерия Павловна несомненно заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – «химия твердого тела».

Официальный оппонент:
Доктор химических наук,
и.о. заведующего отделом нанофотоники
Федерального исследовательского центра
проблем химической физики и медицинской химии РАН.
БРИЧКИН Сергей Борисович

подпись

Дата подписания


04.12.2023

Контактные данные:
тел.: 8-496-522-19-03, e-mail: brichkin@icp.ac.ru
Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация:
02.00.04 – Физическая химия

Адрес места работы:
142432, Российская Федерация, г. Черноголовка,
проспект академика Семенова, д. 1, Федеральный
исследовательский центр проблем химической физики
и медицинской химии РАН, отдел нанофотоники
тел.: 8-496-522-19-03, e-mail: brichkin@icp.ac.ru

Подпись Бричкина С.Б. заверяю.
Ученый секретарь ФИЦ ПХФ и МХ РАН
доктор химических наук





Психа Б.Л.