

**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 В. П. Графовой посвящена разработке методов синтеза атомарно-тонких двумерных наноструктур на основе селенида цинка и изучению их структурных и оптических свойств. Несмотря на новизну таких наноструктур, они представляют большой интерес как с точки зрения фундаментальной науки, так и в связи с их возможным применением для создания различных устройств фотоники. Этот интерес обусловлен, прежде всего, возможностью синтеза нанопластинок, толщина которых составляет лишь несколько атомных слоев и при этом точно контролируется. Таким образом, **актуальность темы** настоящей работы не вызывает ни малейшего сомнения. Широкая запрещенная зона селенида цинка в сочетании с квантово-размерным эффектом делает эти нанообъекты перспективным материалом для создания устройств, излучающих в ультрафиолетовом диапазоне, которые благодаря нетоксичности своих компонент могут найти биомедицинское применение. Это обуславливает **практическую значимость** данной работы

В ходе выполнения исследований диссертантом был получен ряд новых результатов, обладающих безусловной **научной новизной**, в том числе найдены условия формирования популяций двумерных наноструктур селенида цинка с разной толщиной, в результате характеристики синтезированных наночастиц установлены их размеры: толщина 0,6 нм (2,5 монослоя) при латеральном размере до 800 нм, обнаружен экситонный максимум поглощения на длине волны 293 нм и интенсивная фотолюминесценция, развиты методы обмена лигандов на поверхности

исследуемых двумерных наноструктур, впервые поверхности нанопластин селенида цинка покрыты хиральными молекулами.

Использованный диссертантом комплекс методов: рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, рентгенофлуоресцентный анализ, ИК спектроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, электронная и рентгеновская дифракция, спектроскопия поглощения, фотолюминесценции и кругового дихроизма обеспечивает **достоверность** полученных результатов.

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.

По теме диссертации автором опубликовано три статьи в изданиях, индексируемых Web of Science и Scopus. Работа была также многократно

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

Диссертационная работа В.П. Графовой состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов и списка литературы. Объем диссертации составляет 118 страниц, она 87 рисунков, 9 таблиц, и 108 ссылок на литературные источники.

Во **введении** кратко изложена актуальность исследования, сформулированы цели исследования, указана научная новизна, приведены защищаемые положения и отмечено соответствие диссертации формальным требованиям, необходимым для ее защиты.

**Первая глава** представляет собой обзор литературы, в котором рассмотрены основные характеристики и особенности кристаллической структуры и электронных свойств 3D, 2D, 1D, 0D полупроводников типа АІІВVI, методы их коллоидного синтеза. Описаны представлены основные механизмы роста наночастиц и их оптические свойства, а также возможности управлять оптическими и электронными свойствами наночастиц за счет обмена лигандов.

Во **второй главе** описаны используемые материалы и реагенты, методики синтеза двумерного селенида цинка и материалов на его основе, оборудование и методы исследования.

Полученные в ходе исследования результаты и их обсуждение приведены в **третьей главе**. В ней обсуждается получение индивидуальных популяций нанопластинок селенида цинка толщиной 2,5 и 4 монослоя, изложены результаты исследования морфологии сформированных нанопластинок. Исследования кристаллической структуры методами рентгеновской и электронной дифракции свидетельствуют об том, что образовавшиеся нанопластины обладают структурным типом вюрцита. Проведено изучение состава пластинок и их поверхности. Было установлено, что для более эффективного обмена нативных лигандов на N-ацетил-L-цистеин или другой лиганд, содержащий карбоксильную или тио-группу,

необходимо использовать промежуточный этап с заменой на катионы цинка. Большой интерес представляет продемонстрированная в работе возможность создания нанопластинки селенида цинка, стабилизированной тиогликолевой кислотой и хиральным лигандом N-ацетил-L-цистеином. Были изучены оптические свойства нанопластинок, измерены их спектры поглощения и фотлюминесценции, обнаружены вариации этих спектров при замене нативных лигандов на катион цинка. Были получены спектры кругового дихроизма для образца ZnSe толщиной 3,5 монослоя, покрытого N-ацетил-L-цистеином, которые подтверждают влияние хирального лиганда на преимущественное поглощение света с правой или левой круговой поляризацией.

Весьма впечатляет квалифицированное владение диссертантом широким набором экспериментальных методик, начиная от методов синтеза нанопластинок и заканчивая анализом результатов оптических измерений.

Нет сомнений в том, диссертационная работа В.П. Графовой представляет собой завершённое научное исследование в области химии твёрдого тела, выполнена на высоком научном уровне, подтверждающим квалификацию автора, и полностью соответствует специальности **1.4.15. химия твёрдого тела.**

Несмотря на высокую оценку данной работы в целом, к ней можно предъявить ряд замечаний:

1. Одним из важных и интересных результатов, полученных в работе, является создание нанопластинки ZnSe с хиральным лигандом, которая обладает круговым дихроизмом; этот результат был впервые получен на нанопластинках ZnSe. Следует, однако, отметить, что исследования циркулярной анизотропии в низкоразмерных объектах достаточно активно проводятся многочисленными научными группами во всем мире. Поэтому было бы, на мой взгляд, полезно, во-первых, обсудить такие исследования в обзорной части работы и, во-вторых, сравнить полученные диссертантом оригинальные результаты с достижениями

иных исследователей, что, в том числе, позволило бы подчеркнуть их новизну.

2. На рисунке 68 приведены в частности спектры оптического поглощения нанопластинок ZnSe толщиной 2,5 монослоя как с нативным лигандом, так и с N-ацетил-L-цистеином; в последнем случае наблюдается сдвиг спектров поглощения в красную сторону. На рисунке указана величина этого сдвига, составляющая 0,23 эВ. Однако остается неясным, как была получена эта величина, поскольку, в отличие от случая нанопластинок ZnSe с нативным лигандом, в спектре поглощения нанопластинок ZnSe с N-ацетил-L-цистеином отсутствуют явно выраженные пики экситонного поглощения.
3. Большой интерес представляют полученные в работе спектры фотолюминесценции нанопластинок ZnSe. Однако, на мой взгляд, работа выиграла бы, если бы эти спектры были дополнены спектрами возбуждения фотолюминесценции, что предоставило бы новые данные о процессах возбуждения и рекомбинации носителей заряда и имело бы большое значение в том числе с практической точки зрения.

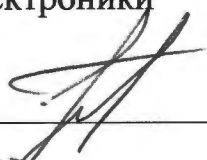
Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.15. химия твердого тела (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 физико-математических наук, доцент,  
профессор кафедры общей физики и молекулярной электроники  
физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова

Головань Леонид Анатольевич

  
«07» 12 2023 г.

Контактные данные:

тел.: +7 (495) 939-46-57, e-mail: golovan@physics.msu.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом  
защищена диссертация:

01.04.21 – Лазерная физика

Адрес места работы:

119991 ГСП-1, г. Москва, Ленинские горы, МГУ, д. 1, стр. 35,  
физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова,  
кафедра общей физики и молекулярной электроники  
Тел.: +7 (495) 939-16-82; e-mail: info@physics.msu.ru

Подпись Голованя Л.А. заверяю:

Начальник  
отдела кадров



« » \_\_\_\_\_ 2023 г.