ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию на соискание ученой степени доктора химических наук
Васильева Романа Борисовича
на тему: «Физико-химические основы формирования полупроводниковых наноструктур соединений $A^{II}B^{VI}$ с заданными оптическими свойствами в коллоидных системах»
по специальностям 02.00.21 – «химия твердого тела» и 02.00.01 – «неорганическая химия»

Рассматриваемая диссертационная работа посвящена всестороннему физико-химическому исследованию новых полупроводниковых наноструктур на основе халькогенидов кадмия, получаемых методом высокотемпературного коллоидного синтеза, включая нуль-мерные структуры типа коллоидных квантовых точек бинарного строения, состоящих из двух разных веществ (CdSe/CdS, CdSe/CdTe, CdTe/CdS, CdS/ZnSe), а также 2-мерные наноструктуры типа квантовых ям, получаемых методом контролируемого последовательного монослойного роста нанолистов на основе халькогенидов кадмия. Все эти объекты характеризуются ярко выраженными квантово-размерными эффектами, что приводит к целому комплексу новых уникальных свойств, что открывает широкие перспективы для создания принципиально новых устройств и приборов в бурно развивающейся в настоящее время области нанофотоники.

Сложная и многопараметрическая задача синтеза полупроводниковых наночастиц и наноструктур в коллоидных системах требует прецизионного контроля размеров наноструктур на уровне одного атомного слоя, задания их морфологии, состава и кристаллической структуры, состава слоя лигандов на поверхности, а также контроля границ раздела в указанных наноструктурах. Достижение поставленной цели требует проведения исследований на стыке химии твердого тела, неорганической химии, химии и физики полупроводников и оптики. Все это делает тему диссертационного исследования, бесспорно, актуальной.

В диссертационной работе представлен широкий круг объектов: сферические, разветвленные и пластинчатые наночастицы халькогенидов кадмия бинарного состава, а также атомно-тонкие наноструктуры на основе халькогенидов кадмия состава $[Cd_{n+1}E_nL_2]$ где E = S, Se или Te, L – органический лиганд, n – число монослоев. Систематическое изучение процессов роста и разработка целого ряда методик позволило диссертанту добиться очень широкой вариативности формы получаемых наночастиц и наноструктур одних и тех же по химическому составу фаз при росте в системе ацетат кадмия (цинка) – октадецен – олеиновая кислота за счет тонкого баланса условий нуклеации и роста, заключающихся в варьировании температуры, концентрации поверхностно-активного вещества, скорости инжекции прекурсоров. Более того, получены наноструктуры, состоящие из блоков разных по составу полупроводников, а также весьма необычные двумерные наноструктуры халькогенидов кадмия с атомной точностью задания их толщины. Важную роль сыграл тот факт, что формирование наноструктур отслеживалось *in-situ* в ходе роста с использованием спектроскопических методов, в том числе оригинальной методики анализа поглощения в УФ-диапазоне, разработанной диссертантом. Систематически и досконально изучены оптические свойства получаемых наноструктур и определен целый набор характеристик размерных переходов: коэффициенты поглощения, энергии размерных и экситонных переходов, характерные времена и квантовый выход люминесценции, температурные зависимости энергии переходов, поляризационные свойства (круговой дихроизм). Все это позволяет говорить, что данная диссертация является полновесным и законченным исследованием, в котором решена важная научная задача.

Диссертация достаточно объемна и изложена на 319 страницах, при этом текст достаточно четок и лаконичен и не содержит излишних подробностей, которые бы препятствовали цельному восприятию экспериментальных данных и их интерпретации. Список цитирований Диссертация состоит из введения, обзора литературы, пяти глав, в которых изложены результаты

проведенных исследований, общего заключения диссертации, основные выводы и список цитируемой литературы, включающей 388 наименований, а также приложения, в котором описаны экспериментальные методики.

Особую значимость и фундаментальный практический интерес представляют разработанные автором методы создание атомно-тонких планарных наноструктур халькогенидов кадмия с заданным с точностью 1 нм, которые характеризуются рекордно узкой шириной 8-12 нм (40 мэВ) экситонных полос, а также новый эффект спонтанного сворачивания планарных наноструктур с образованием многослойного свитка.

Достоверность результатов обусловлена использованием весьма внушительного комплекса методов исследования и диагностики. Анализ состава, структуры, морфологии, размеров наночастиц и наноструктур проводился набором методов ПЭМ, ПЭМВР, РЭМ, HAADF-STEM, STEM-EDX, рентгеновской и электронной дифракции, в том числе малоугловой рентгеновской дифракции, РФлА, ИК-спектроскопии. Для исследования оптических свойств использовался комплекс спектроскопических методов, включая спектроскопию поглощения, в том числе in-situ в ходе синтеза, спектроскопию люминесценции и возбуждения люминесценции, время-разрешенную спектроскопию и температурные зависимости фотолюминесценции, а также спектроскопию кругового дихроизма.

Диссертационная работа имеет ярко выраженную научную новизну. Ряд новых результатов, полученных диссертантом, имеет мировой уровень. Так, разработан ряд фундаментальных закономерностей, касающихся формирования наноструктур полупроводник/полупроводник с точки зрения кристаллографических плоскостей преимущественного роста при гетероэпитаксии, формирования сферических и разветвленных наночастиц в зависимости от температуры синтеза, особенностей оптических свойств наноструктур полупроводник/полупроводник. Как уже упоминалось выше, отдельно следует выделить впервые полученные диссертантом атомно-тонкие наноструктуры твердых растворов $[Cd_4\{S_xSe_{(1-x)}\}_3OA_2]$ и наноструктуры

[$Cd_3Se_2OA_2$] с предельно малой толщиной 2 монослоя и протяженными латеральными размерами до 700 нм, а также новый необычный эффект спонтанного сворачивания атомно-тонких наноструктур халькогенидов кадмия при обмене карбоксилатных и тиолатных лигандов. Для данного эффекта диссертантом предложена непротиворечивая модель сворачивания за счет деформации сжатия или растяжения на границе полупроводник/лиганд, вызванной рассогласованием доступного места на базальной катион-терминированной плоскости (001) и размера посадочного места карбоксилат- и тиолат-лигандов, описывающая зависимость радиуса сворачивания от типа лигандов. Разработанные подходы к обмену лигандов на поверхности атомно-тонких наноструктур позволили диссертанту синтезировать хиральные наноструктуры на основе селенида кадмия, покрытые ацетил-L- или -D-цистеином, демонстрирующие рекордное значение кругового дихроизма среди описанных в литературе наноструктур соединений AIIBVI.

Содержание диссертации в полной мере отражено в 50 статьях, индексируемых Web of Science и Scopus, в том числе в ведущих научных журналах первого квартиля Chemistry of Materials (IF=9.811), ACS Photonics (IF=7.529), J. Mater. Chem. A. (IF=12.732), Journal of Luminescence (IF=3.599), что подчеркивает очень высокие наукометрические показатели данной диссертационной работы. Автореферат адекватно отражает содержание диссертации.

К диссертационной работе имеются следующие основные замечания:

Из общего стиля изложения по ряду причин несколько выпадает раздел 5 «Нанокомпозиты на основе нанокристаллических матриц SnO_2, сенсибилизированных наноструктурами CdSe и CdSe/CdS». Во-первых, это совсем другая область исследований, относящаяся к электропроводимости поликристаллических полупроводников, в частности широкозонным полупроводникам оксидов, типа оксида цинка или диоксида свинца. Они широко используются в электронике и, в частности, в хемосенсорики, в силу того, что их электропроводимость может значительно изменяться из-за

сорбции различных примесных молекул. Заметим, что эти полупроводники имеют электронный тип проводимости, причем величина проводимости сильно зависит от поликристаллической структуры пленки, способа ее приготовления и термического отжига. Здесь рассматривается идея спектральной фотосенсибилизации таких пленок, путем введения квантовых точек. Действительно, как показано в диссертации при длительном воздействии света можно на несколько порядков увеличить величину фотопроводимости пленки, а при выключении света ее значение восстанавливается, правда даже еще более медленно. Как показано в этой работе, на таким образом фотоактивированной пленке можно создать газовый сенсор, но как следует из приведенных в работе данных такой сенсор имеет небольшой динамический диапазон по концентрации аналита, да и его чувствительность мало отличается от значения, получаемого на пленке диоксида олова без квантовых точек сульфида селена. Кроме того неясен механизм фотоактивации, природа релаксационных процессов проводимости и роль наночастиц сульфида селена в этих процессах.

Указанные замечания не снижают значимости диссертационного исследования. Диссертация полностью отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспортам специальностей 02.00.21 – «химия твердого тела» и 02.00.01 – «неорганическая химия» (хим. науки), 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 Васильев Роман Борисович заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальностям 02.00.21 – «химия твердого тела» и 02.00.01 – «неорганическая химия».

Официальный оппонент:

доктор физ.-мат. наук, член-корр. РАН

главный научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт проблем химической физики Российской академии наук

Дата 19.11.2021

Подпись _____ / Разумов Владимир Федорович

СОБСТВЕННОРУЧНАЯ ПОДПИСЬ СОТРУДНИКА УДОСТОВЕРЯЮ СОТРУДНИК КАНЦЕЛЯРИИ

Разумова В.Ф.

Контактные данные:

тел.: +7 916 2942427 e-mail: razumovvf@list.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:

01.04.17 - “химическая физика”

Адрес места работы:

142432 г. Черноголовка, Московская обл., пр. Академика Н.Н. Семенова, д.1, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук

тел.: +7 496 5221288, e-mail: razumov@icp.ac.ru