

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Кузнецовой Юлии Викторовны

«Влияние стабилизирующих оболочек на структурные характеристики и оптические свойства наночастиц сульфида кадмия», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Актуальность диссертации Кузнецовой Ю.В. обусловлена необходимостью разработки методов инкапсуляции и стабилизации полупроводниковых наночастиц различного химического состава в целях создания новых устойчивых к различным воздействиям материалов с уникальными физико-химическими свойствами, подходящими для фотокатализа, фотовольтаики, а также для биодиагностики и доставки биоактивных агентов *in vitro* и *in vivo*. Наночастицы или коллоидные квантовые точки CdS, являющиеся объектами исследования настоящей диссертационной работы - удачный модельный объект для установления влияния условий синтеза на структурные характеристики и оптические свойства наночастиц в силу имеющихся разнообразных методик их получения. Данные о физико-химических свойствах наноразмерного сульфида кадмия пока не отличаются полнотой, достаточной для выявления приемов управления параметрами наночастиц. Сказанное свидетельствует об актуальности разработки новых приемов синтеза CdS в наносостоянии с применением методов мягкой химии, т.е. в водных растворах. Водный синтез позволяет получить не только гидрофильные наночастицы, но и провести их инкапсуляцию слоем другого материала, что крайне интересно для управления люминесцентными свойствами наночастиц CdS. Наночастицы CdS, помещенные в стеклянную матрицу, изолирующую их друг от друга и препятствующую их агрегации, интересны как основа для оптических и фотоэлектронных устройств. Таким образом, всестороннее исследование свойств наноразмерного сульфида кадмия необходимо как для получения материалов с требуемыми функциональными характеристиками, так и для решения задач физической химии, состоящих в установлении взаимосвязи между условиями синтеза, структурой и свойствами материалов. В связи с этим диссертационная работа Кузнецовой Ю.В., посвященная установлению влияния условий синтеза на структурные характеристики и физико-химические свойства наночастиц сульфида кадмия,

является актуальной. Актуальность проблематики работы подтверждается также тем, что отдельные ее части выполнены при поддержке Российским фондом фундаментальных исследований.

Степень обоснованности научных положений

Все выносимые на защиту положения подробно обсуждаются в тексте диссертации. В процессе выполнения систематических исследований получены экспериментальные данные, касающиеся атомной структуры, размера, морфологии и оптических свойств наночастиц сульфида кадмия в зависимости от условий синтеза и используемых инкапсуляторов. При исследовании каждой системы получены новые научно значимые и практически важные результаты. Все научные положения и выводы, сформулированные соискателем, основаны на общепринятых фундаментальных законах, а также экспериментальных данных, полученных с использованием надежного оборудования. Автором уделено существенное внимание сопоставлению установленных закономерностей с аналогичными или базовыми заключениями других авторов, работающих в рамках данного направления. Комплексный характер исследований, проведенных с привлечением независимых методов, делает степень достоверности утверждений, сформулированных в диссертации, достаточно высокой.

Научная новизна и важность полученных результатов заключается в получении новых данных о структурных и люминесцентных свойствах наночастиц CdS в зависимости от матрицы и типа оболочки. Во-первых, установлен и разработан режим термообработки силикатных стекол, наполненных наночастицами CdS, обладающих высоким квантовым выходом люминесценции, спектр которой подходит для использования их в качестве источника белого света. Во-вторых, установлены условия трансформации формы наночастиц CdS от сферической до эллипсоидной. В-третьих, получены убедительные доказательства образования тонких органических и неорганических оболочек на наночастицах CdS в водном растворе. В-четвертых, установлено влияние кислорода на формирование уровней центров люминесценции наночастиц CdS при их синтезе в матрице стекла или водном растворе. Наконец, получено еще одно экспериментальное подтверждение высказываемой рядом авторов точки зрения о том, что центры

рекомбинационной фотолюминесценции локализованы преимущественно в объеме наночастиц.

Достоверность результатов диссертации обеспечена тщательным проведением экспериментов с использованием апробированных методик, использованием экспериментальных данных, полученных с использованием современного оборудования и измерительных приборов. Структурные исследования наночастиц в аморфной матрице и водных растворах проведены методами малоуглового рассеяния рентгеновского излучения и нейтронов в международных исследовательских центрах (на синхротроне ELETTRA, г. Триест, Австрия; Университете Вюрцбурга, Германия; нейтронном реакторе FRM II, Гарчинг, Германия), рентгеновской дифракции (Shimadzu, STADI-P) и просвечивающей электронной микроскопии (FEI Tecnai TF12 и TF20; JEOL JEM-2010). Спектрально-люминесцентные свойства исследуемых объектов получены с использованием методик абсорбционной, люминесцентной и время-разрешенной спектроскопии, а также методики измерения абсолютного квантового выхода фотолюминесценции. В целом, можно отметить, что использование современных экспериментальных методов и программного обеспечения для математической обработки, а также адекватная оценка погрешности полученных данных позволяют с доверием относиться к результатам исследований.

Автором выполнено сравнение большинства полученных результатов с имеющимися экспериментальными данными других авторов. Результаты диссертации опубликованы в изданиях, входящих в перечень ВАК РФ и индексируемых в базах WoS и Scopus (в том числе, Журнал физической химии, Неорганические материалы, J. of Crystal Growth). Кроме того, представляемый к защите материал прошел широкую апробацию на российских и международных конференциях.

Практическая значимость. Полученные в работе результаты и сформулированные выводы и рекомендации важны как для фундаментальной, так и для прикладной науки. Выводы, сделанные по каждой из исследуемых систем, важны с точки зрения использования материалов в различных приложениях. Так, например, в работе показано, что отработанная методика синтеза позволяет получать композиты с наночастицами CdS заданного размера

и морфологии, проявляющими высокую эффективность конверсии УФ в излучение в видимой области спектра, что делает полученные материалы перспективными при разработке новых функциональных материалов для оптоэлектронных устройств. Полученные результаты по влиянию инкапсуляторов на люминесцентные свойства наночастиц CdS в водных растворах могут использоваться при разработке флуоресцентных меток для визуализации тканей, биодиагностики и транспорта биоактивных агентов *in vitro* и *in vivo*. В работе установлено, что синтез фотолюминесцентных наночастиц CdS в матрице стекла и водных растворах с использованием инкапсуляторов на основе МПС и ZnS обеспечивает их устойчивость к фотодеградации. Это делает возможным их использование в качестве фотокатализаторов, работающих в видимом диапазоне света. Результаты работы могут быть использованы в фундаментальных и прикладных исследованиях, проводимых в ведущих научных центрах РАН, а также университетах, для которых вопросы физико-химии и фотоники полупроводниковых наночастиц являются приоритетными, в частности, в Физическом институте им. П.Н. Лебедева РАН, Институте спектроскопии РАН, Институте Проблем химической физики РАН им. Акад. Н.Н. Семенова, Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова, Московском физико-техническом институте, Национальном исследовательском ядерном университете «МИФИ», Московском педагогическом государственном университете, Санкт-Петербургском государственном университете, Санкт-Петербургском национальном исследовательском университете ИТМО, Воронежском государственном университете и др.

Оформление диссертации. Материал диссертации изложен хорошим научным языком, информативно проиллюстрирован (содержит 47 рисунков и 17 таблиц). Диссертационная работа имеет логичную внутреннюю структуру и разделена на четыре главы, которые взаимосвязаны и последовательно раскрывают выбранную тему в соответствии с планом диссертации.

Замечания.

В ходе ознакомления с текстом диссертации и автореферата появилось несколько вопросов и замечаний:

1. Установление строения и точной структуры дефектов и их связь с уровнями центров люминесценции в кристаллах, строго говоря, корректны при условии однозначных доказательств, которые могут быть получены, по-видимому, только методом оптически детектируемого магнитного резонанса. В работах [99,100, 103, 109, 116] отнесение тех или иных центров люминесценции определенным типам дефектов или их парам в существенной степени остается предположением. На это автору следовало бы обратить внимание.

2. Формула (2.14), используемая для оценки среднего времени жизни люминесценции, записана для особого случая, когда кинетика затухания люминесценции измеряется после длительного (неимпульсного) фотовозбуждения.

3. Методика определения размера наночастиц по сдвигу края спектра оптического поглощения с помощью построения Тауца не вполне точна в силу других правил отбора и отличной от монокристалла, дискретной структуры энергетического спектра в квантово-размерных наночастицах, а также влияния на форму полосы дисперсии наночастиц по размерам. При этом дополнительное использование структуры спектров возбуждения люминесценции (например, рис.3.12) и определение положения первого коротковолнового пика в этих спектрах могло бы существенным образом уточнить это значение.

Высказанные замечания не ставят под сомнение основные выводы и не снижают общего хорошего впечатления о диссертации. Рецензируемая работа представляет собой законченное исследование, выполненное по актуальной тематике на высоком научном уровне. Полученные результаты содержат новизну и практическую значимость. Заявленная автором цель достигнута, поставленные задачи решены. Заключение и выводы, сделанные в диссертации, научно обоснованы и достоверны. Содержание автореферата хорошо отражает основные положения диссертации, полученные результаты опубликованы в печати.

Диссертация Кузнецовой Ю.В. является научно-квалификационной работой, в которой вскрыты закономерности изменения физико-химических свойств наночастиц сульфида кадмия в зависимости от типа матрицы и стабилизатора. Полученные результаты способствуют лучшему пониманию процессов образования дефектов и механизмов фотолюминесценции в

наночастицах сульфида кадмия, полученных в мягких и жестких условиях, тем самым вносят вклад в физическую химию.

Диссертационная работа Кузнецовой Ю.В. представляет собой законченное научное исследование и удовлетворяет требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.3013 № 842 (с изменениями от 21 апреля 2016 г. № 335), а ее автор Кузнецова Юлия Викторовна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Олег Владимирович Овчинников

Заведующий кафедрой оптики и спектроскопии, Физический факультет
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Воронежский государственный университет»

Доктор физико-математических наук (01.04.05 – Оптика)

Профессор

Адрес: 394018, г. Воронеж, Университетская площадь, 1

Телефон: 89038577785

E-mail: ovchinnikov_o_v@rambler.ru

30.05.2019 г.

Подпись д.ф.-м.н, профессора О.В. Овчинникова заверяю:



Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет» (ФГБОУ ВО «ВГУ»)	
Подпись	<i>Овчинникова О.В.</i>
Заверяю	начальник отдела кадров
	<i>О.И. Зверева</i> 30.05.2019
	расшифровка подписи