

«УТВЕРЖДАЮ»

Врио директора федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химической физики Российской академии наук,

директор физико-математических наук

Ломоносов И.В.

10 июня 2019 года



**ОТЗЫВ**

ведущей организации 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

Диссертационная работа Кузнецовой Ю.В. относится к области физической химии и посвящена выявлению взаимосвязи между типом стабилизатора, структурными характеристиками и оптическими свойствами наноразмерного сульфида кадмия.

**Актуальность темы.** Теоретическое и экспериментальное изучение законов, определяющих строение наноразмерных неорганических соединений и химические превращения при различных внешних условиях является одной из важных задач физической химии, поэтому получение, разработка и функционализация наноматериалов невозможны без понимания взаимосвязей между условиями их синтеза, химическим составом, структурой и физико-химическими свойствами.

Несмотря на долгую историю исследований, и в настоящее время наблюдается значительный интерес к наноразмерным объектам на основе CdS для фундаментальных и прикладных задач. Микроструктурный CdS, будучи АП-ВІ полупроводником, активно изучался и находил применение в течение последних пяти десятилетий, и в настоящее время остается потенциальным материалом для исследований, разработки и демонстрации инновационных практических приложений в области нанотехнологий, таких как создание светодиодов и лазеров на квантовых точках, биосенсоров, производство водорода и адресная доставка лекарств. На сегодняшний день проведено



много структурных исследований, направленных на поиски условий синтеза, при которых можно управлять свойствами наночастиц CdS, зависимиыми от структуры и размера, для многообразных приложений техники и биологии. Помимо прикладных исследований, продолжается глубокое изучение связи между способом синтеза, размером, формой, атомной структурой наночастиц и их оптическими свойствами. Однако, по-прежнему в литературе недостаточно данных о зависимостях фотолюминесценции (ФЛ) наночастиц CdS от типа матрицы и используемого стабилизатора. Следует подчеркнуть, что влияние свойств неорганических пассивирующих оболочек и органических поверхностных лигандов на оптические и физико-химические свойства нанокристаллов, а также пути управления этими свойствами остается, на сегодняшний день, малоисследованной областью.

Актуальность получения новых функциональных наноматериалов и экспериментальных данных о влиянии матрицы и стабилизаторов на оптические и люминесцентные свойства наноразмерных сульфидных соединений определила направление данного диссертационного исследования.

**Диссертация** состоит из введения, четырех глав, заключения с выводами и списка цитируемой литературы (219 источников). Работа изложена на 152 страницах машинописного текста, включая 47 рисунков и 17 таблиц. Во введении обоснована актуальность темы диссертационного исследования, сформулирована цель и задачи работы, определена ее научная новизна и практическая значимость, представлены защищаемые положения, личный вклад автора и апробация работы. В первой главе сделан обзор литературных данных по методам получения и физико-химическим свойствам наноразмерного CdS. В частности, рассмотрены атомная структура, электронное строение, оптические и люминесцентные свойства наночастиц CdS, отмечены особенности синтеза и стабилизации наночастиц в водных растворах и матрице стекла. На основе анализа литературных данных сделаны выводы о современном состоянии исследований сульфида кадмия, указаны нерешенные к настоящему времени научные проблемы, на основании чего сформулирована цель и задачи диссертационной работы. Во второй главе приведено обоснование выбора объектов исследования и описание экспериментальных методик. В третьей главе представлено подробное описание синтеза композита на основе наночастиц CdS, диспергированных в диэлектрической матрице силикатного стекла, их аттестации и фотолюминесцентных свойств. В четвертой главе рассмотрено получение стабильных



коллоидных водных растворов с наночастицами CdS с оболочками ЭДТА, ZnS и МПС, их аттестация по кристаллической структуре, размерам и морфологии наночастиц, механизмы стабилизации коллоидных растворов, а также зависимость фотолюминесцентных свойств полученных наночастиц от типа оболочки.

Работа Кузнецовой Ю.В. выполнена с использованием комплекса **современных методов**, включающих рассеяние на малых углах рентгеновских лучей и нейтронов, рентгеновскую дифракцию в широком диапазоне угла рассеяния, просвечивающую электронную микроскопию высокого разрешения, ядерный магнитный резонанс на протонах, динамическое рассеяние света, спектрально-люминесцентные исследования. Комплексный подход к исследованию, проведенному на современном оборудовании, определяет несомненную научную новизну работы. Полученные данные надежны и достоверны, сделанные на их основе выводы и заключения обоснованы.

К наиболее **научно значимым и новым результатам** относятся:

– Разработка режима термообработки силикатных стекол с составом  $64 \text{ SiO}_2 - 13 \text{ ZnO} - 11 \text{ K}_2\text{O} - 9 \text{ Na}_2\text{O} - 3 \text{ B}_2\text{O}_3 - 0.9 \text{ CdS}$  (масс.%), позволившего управлять скоростью формирования наночастиц CdS и получить высокую эффективность конверсии УФ излучения в видимое ( $\text{KB} = 16 \%$ ).

– Впервые установлено, что выбор режима термообработки стекол с добавками CdS обуславливает изменение не только размера наночастиц CdS, но и их формы от сферической до эллипсоидной.

– Методами малоуглового рассеяния рентгеновского излучения и нейтронов подтверждено образование тонких органических (ЭДТА и МПС) и неорганических (ZnS) оболочек на наночастицах CdS в водном растворе.

– По отсутствию значительного изменения спектра фотолюминесценции наночастиц CdS в водном растворе при замене стабилизирующей оболочки ЭДТА на МПС или ZnS показано, что излучательные центры фотолюминесценции локализованы не на поверхности, а в объеме наночастиц.

– Обнаружено значительное влияние кислорода на фотолюминесценцию наночастиц CdS при их синтезе в матрице стекла или водном растворе.

На **научную значимость** исследования, актуальность и важность проблематики работы указывает поддержка государственного задания ИХТТ УрО РАН на 2013-2015 годы (проект ГР № 01201364476) и грантами Российского фонда фундаментальных



исследований в 2014-2018 годах (проекты № 14-03-00869 и № 17-03-00702), а также соответствие «Прогнозу научно-технологического развития Российской Федерации на период до 2030 года» и приоритетному направлению «Новые материалы и нанотехнологии».

**Практическая значимость** работы состоит в том, что ее результаты могут быть использованы при разработке новых функциональных материалов для оптоэлектронных устройств, современных светодиодов и повышения их эффективности, а также в качестве фотокатализаторов, работающих в видимом диапазоне света. Результаты по изучению инкапсуляции наночастиц CdS и их люминесцентных свойств в водных растворах могут использоваться при разработке флуоресцентных меток для целей мультиструктурной визуализации тканей, биодиагностики и адресной доставки биоактивных агентов как *in vitro*, так и *in vivo*.

Все вышесказанное характеризует диссертацию Кузнецовой Ю.В. как фундаментальную работу, в которой на основании комплексного исследования продемонстрировано влияние на люминесцентные свойства наночастиц сульфида кадмия совокупности параметров: условий синтеза (жесткие и мягкие), природы и концентрации стабилизатора, атомной структуры, морфологических и размерных характеристик частиц.

Диссертационная работа Кузнецовой Ю.В. прошла хорошую апробацию на международных и российских конференциях (10 докладов). По результатам работы опубликовано 8 статей в рецензируемых изданиях, в том числе международных.

Диссертация хорошо оформлена, написана ясным научным языком, снабжена достаточным иллюстративным материалом, логично структурирована. Содержание выполненной диссертационной работы и выводы из нее достаточно полно и точно отражены в автореферате.

При ознакомлении с работой возникли некоторые вопросы и замечания:

1. В тексте диссертации практически не описана методика синтеза наночастиц CdS в водных растворах. Фактически приведены лишь самые общие фразы и даны ссылки на ранее опубликованные работы. Не указана также чистота используемых реагентов.

2. В диссертации используется разложение спектров люминесценции на гауссианы с последующим отнесением получающихся компонент к определённым «центрам свечения» (рис. 3.11 на стр. 77). Однако спектры люминесценции исследуемых наночастиц являются существенно неоднородно уширенными, то есть, их форма в



значительной степени определяется распределением частиц по размерам. Даже если бы однородная форма линии была строго гауссовой, то за счёт неоднородного уширения она могла бы исказиться произвольным способом, и при последующем разложении на гауссианы были бы получены какие-то компоненты, но они не имели бы реального физического смысла.

3. На странице 117 по вопросу о распределении по размерам написано: «При разложении полуширина элементарных составляющих устанавливалась не более 60 нм, как указано в [103], чтобы учесть дисперсию наночастиц по размерам». Однако и в тексте диссертации, и в работе [103] выбор значения 60 нм никак не пояснён, так же, как и то, почему такое ограничение помогает решить проблему неоднородного уширения.

4. На рис. 79 в таблице 3.6 представлены значения квантовых выходов люминесценции с точностью до десятых процента. На стр. 99 написано, что «средний размер наночастиц уменьшается от 3,31 до 3,06 нм». Было бы полезно указывать погрешность измерения приведенных величин.

5. Вывод о несферичности наночастиц в стеклах делается на основании экспериментов по МУР, и было бы неплохо подтвердить его с помощью электронной микроскопии.

6. Обнаруженное значительное влияние кислорода на фотолюминесценцию наночастиц CdS при их синтезе в водном растворе, следовало бы проверить, проведя синтез наночастиц в инертной атмосфере.

Приведенные замечания не отражаются на общей положительной оценке и не снижают научной и практической значимости выполненной автором работы. Диссертация Кузнецовой Ю.В. представляет собой законченное исследование.

Результаты работы могут быть интересны для практического использования в научных организациях и учебных заведениях, как при разработке методов получения различных сульфидных материалов, так и в курсах лекций и постановке практических занятий для студентов по химическим направлениям подготовки.

Таким образом, представленная к защите диссертация Кузнецовой Ю.В. является законченной научно-исследовательской работой. Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия. Полученные автором результаты актуальны, оригинальны, достоверны, имеют научную и практическую значимость. Защищаемые положения и выводы обоснованы, а поставленные в диссертации цели достигнуты. Работа соответствует 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.

Отзыв подготовил зав. отделом нанофотоники ИПХФ РАН д.х.н Бричкин С.Б.  
Отзыв заслушан и утвержден на заседании секции № 9 Ученого совета Института проблем химической физики РАН, протокол заседания № 4 от «07» июня 2019 г.

Бричкин Сергей Борисович

Доктор химических наук (02.00.04 – физическая химия)

Заведующий отделом нанофотоники ИПХФ РАН

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук (ИПХФ РАН)

Адрес: 142432, Московская область, г. Черноголовка, пр-т. Академика Семенова, 1, ИПХФ РАН

Телефон: +7 (495) 993-57-07

E-mail: [brichkin@icp.ac.ru](mailto:brichkin@icp.ac.ru)

С.Б. Бричкин

Председатель секции №9

Ученого совета ИПХФ РАН,

чл. корр. РАН, профессор

В.Ф. Разумов

Секретарь секции, кхн

Н.И. Поташова

Дата 07 июня 2019 г.

Личную подпись Бричкина С.Б. и Разумова В.Ф. заверяю:

Ученый секретарь ИПХФ РАН

д.х.н.



Психа Борис Львович