

Заключение диссертационного совета МГУ.02.09
по диссертации на соискание ученой степени доктора наук
Решение диссертационного совета от «03» декабря 2021 г. №77

О присуждении Васильеву Роману Борисовичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени доктора химических наук.

Диссертация «Физико-химические основы формирования полупроводниковых наноструктур соединений $A^{IV}B^{VI}$ с заданными оптическими свойствами в коллоидных системах», по специальностям 02.00.21 – «химия твердого тела» и 02.00.01 – «неорганическая химия» принята к защите диссертационным советом «03» сентября 2021 г., протокол № 65.

Соискатель Васильев Роман Борисович, 1973 года рождения, является выпускником факультета наук о материалах МГУ, в 2001 г. им была защищена диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – «химия твёрдого тела» на тему «Тонкие пленки и гетероструктуры на основе нанокристаллических оксидов металлов для газовых сенсоров». В настоящее время соискатель работает в должности доцента на кафедре наноматериалов факультета наук о материалах, а также по совместительству в должности доцента на кафедре неорганической химии химического факультета МГУ.

Диссертация выполнена в лаборатории химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов кафедры неорганической химии химического факультета и на кафедре наноматериалов факультета наук о материалах федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

Официальные оппоненты:

Разумов Владимир Федорович доктор физико-математических наук, член-корреспондент РАН, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт проблем химической физики РАН», главный научный сотрудник,

заведующий лабораторией фотоники наноразмерных структур;

Иванов Владимир Константинович— доктор химических наук, член-корреспондент РАН, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН», директор института;

Пономаренко Сергей Анатольевич— доктор химических наук, член-корреспондент РАН, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН», директор института, заведующий лабораторией функциональных материалов для органической электроники и фотоники

дали положительные отзывы на диссертацию.

Соискатель имеет 105 статей в рецензируемых научных изданиях, из них 50 статей по теме диссертации, опубликованных в журналах, индексируемых Web of Science и Scopus и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальностям 02.00.21 – «Химия твердого тела» и 02.00.01 – «неорганическая химия», а также 4 патента РФ. Наиболее важные из публикаций:

1. A.I. Lebedev, B.M. Saidzhonov, K.A. Drozdov, A.A. Khomich, **R.B. Vasiliev**. Raman and infrared studies of CdSe/CdS core/shell nanoplatelets. *J. Phys. Chem. C*, 2021, 125(12), 6758–6766. **IF=4.126 Q2**.
2. B.M. Saidzhonov, V.B. Zaytsev, A.A. Eliseev, A.Y. Grishko, **R.B. Vasiliev**. Highly luminescent gradient alloy CdSe_{1-x}S_x nanoplatelets with reduced reabsorption for white-light generation. *ACS Photonics*, 2020, 7(11), 3188-3198. **IF=7.529 Q1**.
3. B.M. Saidzhonov, V.B. Zaytsev, M.V. Berekchiian, **R.B. Vasiliev**. Highly luminescent copper-doped ultrathin CdSe nanoplatelets for white-light generation. *J. Lumin*, 2020. 222. 117134 (1-9). **IF=3.599 Q1**.
4. D.A. Kurtina, A.V. Garshev, I.S. Vasil'eva, V.V. Shubin, A.M. Gaskov, **R.B. Vasiliev**. Atomically-thin population of colloidal CdSe nanoplatelets: growth of rolled-up nanosheets and strong circular dichroism induced by ligand exchange. *Chem. Mater.* 2019, 31 (23), 9652-9663. **IF=9.811 Q1**.
5. D.I. Petukhov, I.S. Sadilov, **R.B. Vasiliev**, L.D. Kozina, A.A. Eliseev, Labyrinthine transport of hydrocarbons through the grafted laminar CdTe nanosheet membranes. *J. Mater. Chem. A*. 2019, 7, 21684–21692. **IF=12.732 Q1**.

6. B.M. Saidzhonov, V.F. Kozlovsky, V.B. Zaytsev, **R.B. Vasiliev**. Ultrathin CdSe/CdS and CdSe/ZnS core-shell nanoplatelets: The impact of the shell material on the structure and optical properties. *J. Lumin.*, 2019, 209, 170-178. **IF=3.599 Q1**.
7. **R.B. Vasiliev**, E.P. Lazareva, D.A. Karlova, A.V. Garshev, Y. Yao, T. Kuroda, A.M. Gaskov, K. Sakoda. Spontaneous folding of CdTe nanosheets induced by ligand exchange. *Chem. Mater.* 2018, 30 (5), pp 1710–1717. **IF=9.811 Q1**.
8. N.N. Shlenskaya, Y. Yao, T. Mano, T. Kuroda, A.V. Garshev, V.F. Kozlovskii, A.M. Gaskov, **R.B. Vasiliev**, K. Sakoda. Scroll-like alloyed CdS_xSe_{1-x} nanoplatelets: facile synthesis and detailed analysis of tunable optical properties. *Chem. Mater.* 2017, 29(2), 579–586. **IF=9.811 Q1**.
9. **R.B. Vasiliev**, A.I. Lebedev, E.P. Lazareva, N.N. Shlenskaya, V.B. Zaytsev, A.G. Vitukhnovsky, Y. Yao, K. Sakoda. High-energy exciton transitions in quasi-two-dimensional cadmium chalcogenide nanoplatelets. *Phys. Rev. B*, 2017, 95, 165414 (1-7). **IF=4.036 Q2**.
10. A.G. Vitukhnovsky, A.S. Selyukov, V.R. Solovey, **R.B. Vasiliev**, E.P. Lazareva. Photoluminescence of CdTe colloidal quantum wells in external electric field. *J. Lumin.*, 2017, 186, 194–198. **IF=3.599 Q1**.
11. A.S. Chizhov, M.N. Romyantseva, **R.B. Vasiliev**, D.G. Filatova, K.A. Drozdov, I.V. Krylov, A.M. Abakumov, A.M. Gaskov, Visible light activated room temperature gas sensors based on nanocrystalline ZnO sensitized with CdSe quantum dots, *Sensor. Actuat. B*, 2014, 205, 305–312. **IF=7.46 Q1**.
12. Y. Yao, T. Kuroda, D.N. Dirin, A.A. Irkhina, **R.B. Vasiliev**, K. Sakoda. Exciton states of II–VI tetrapod-shaped nanocrystals. *Opt. Mater. Express*, 2013, 3(7), 977-988. **IF=3.442 Q2**.
13. **R.B. Vasiliev**, A.V. Babynina, O.A. Maslova, M.N. Romyantseva, L.I. Ryabova, A.A. Dobrovolsky, K.A. Drozdov, D.R. Khokhlov, A.M. Abakumov, A.M. Gaskov, Photoconductivity of nanocrystalline SnO₂ sensitized with colloidal CdSe quantum dots. *J. Mater. Chem. C*, 2013, 1(5), 1005-1010. **IF=7.393 Q1**.
14. K.A. Drozdov, V.I. Kochnev, A.A. Dobrovolsky, A.V. Popelo, M.N. Romyantseva, A. M. Gaskov, L.I. Ryabova, D.R. Khokhlov, **R.B. Vasiliev**. Photoconductivity of structures based on the SnO₂ porous matrix coupled with core-shell CdSe/CdS quantum dots. *Appl. Phys. Lett.*, 2013, 103, 133115(1-4). **IF=3.791 Q2**.
15. **Р.Б. Васильев**, Д.Н. Дирин, А.М. Гаськов. Полупроводниковые наночастицы с пространственным разделением носителей заряда: синтез и оптические свойства. *Успехи химии*. 2011, 80(12), 1190-1210. **IF=6.926 Q1**.

На диссертацию и автореферат поступило 12 дополнительных отзывов от ведущих российских и зарубежных ученых, в том числе от членов Российской академии наук. Все отзывы положительные.

Выбор официальных оппонентов обосновывался тем, что Разумов Владимир Федорович, Иванов Владимир Константинович и Пономаренко Сергей Анатольевич обладают высокой компетенцией в области химии твердого тела, неорганической химии

и исследованиях оптических свойств функциональных материалов; значительная часть публикаций официальных оппонентов близка по своей направленности к теме рассмотренной диссертации и посвящена разработке методов получения полупроводниковых наночастиц и наноструктур и функциональных материалов на их основе, в том числе светоизлучающих материалов, исследованию оптоэлектронных свойств полупроводниковых наноматериалов и анализу взаимосвязи «структура-свойство» для функциональных материалов и наноматериалов для фотоники и оптоэлектроники.

Диссертационный совет отмечает, что представленная диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований решена важная задача химии твердого тела и неорганической химии в синтезе полупроводниковых материалов – разработаны физико-химические основы формирования в коллоидных системах полупроводниковых наноструктур на основе соединений $A^{II}B^{VI}$ с толщиной, контролируемой с точностью один монослой, варьируемым составом и формой для задания их оптических свойств путем дизайна границ раздела полупроводник/лиганд и полупроводник1/полупроводник2.

Конкретно в диссертационной работе:

- Разработаны физико-химические основы формирования наночастиц и наноструктур соединений $A^{II}B^{VI}$ с заданными размерами, составом и морфологией в коллоидных системах ацетат кадмия (цинка) – октадецен – олеиновая кислота. Установлены закономерности формирования сферических, разветвленных и пластинчатых наночастиц в зависимости от температуры и концентрации лигандов.
- Установлены фундаментальные закономерности формирования когерентной границы полупроводник1/полупроводник2 на полярных высокоэнергетических плоскостях (100) и (111) структуры сфалерита и (0001) структуры вюрцита, в том числе показана зависимость кристаллографического направления роста от присутствия свободного лиганда олеиновой кислоты.
- Установлены корреляции между размером, составом, характером гетероперехода и

морфологией наноструктур полупроводник1/полупроводник2 и их оптическими свойствами. Для наноструктур с гетеропереходом типа II обнаружена и идентифицирована полоса с переносом заряда с коэффициентом поглощения в диапазоне $10^3 - 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ и уширением 100-250 мэВ. Установлена линейная зависимость поглощения в УФ-диапазоне от объема полупроводниковых доменов, что может служить аналитической характеристикой состава наноструктур.

- Установлены закономерности формирования атомно-тонких наноструктур $[\text{Cd}_{n+1}\text{E}_n\text{OA}_2]_\infty$ в коллоидных системах, в том числе, предельно тонкой популяции $[\text{Cd}_3\text{Se}_2\text{OA}_2]_\infty$, а также наноструктур твердого раствора $[\text{Cd}_4\{\text{S}_x\text{Se}_{(1-x)}\}_3\text{OA}_2]_\infty$, где $0 \leq x \leq 1$, с заданными составом, кристаллической структурой и прецизионно (с точностью 1 монослой) заданной толщиной в диапазоне 0.6-1.2 нм при блокировании роста базальных граней структуры сфалерита, в том числе с протяженными латеральными размерами до 700 нм с фактором анизотропии до 1500.

- Установлены корреляции между размером, составом, кристаллической структурой и оптическими свойствами атомно-тонких наноструктур $[\text{Cd}_{n+1}\text{E}_n\text{OA}_2]_\infty$. Показан двумерный характер электронной структуры и рекордно узкие экситонные полосы с шириной порядка 40 мэВ при комнатной температуре. Обнаружена тонкая структура поглощения с размерно-зависимыми экситонными полосами в УФ-диапазоне, отвечающими переходам на границе двумерной зоны Бриллюэна в точках, отличных от точки Г.

- Установлены закономерности обмена лигандов на основе карбоксилатов и тиолатов для двумерных гибридных наноструктур $[\text{Cd}_{n+1}\text{E}_n\text{L}_2]_\infty$, где E = Se или Te, для L = OA, HDT, TGA и AcCys. Установлен характер модификации оптических свойств в зависимости от типа лиганда. Синтезированы хиральные наноструктуры $[\text{Cd}_{n+1}\text{Se}_n\text{L}_2]_\infty$, где L = ацетил-L- или -D-цистеин, с выраженными экситонными полосами кругового дихроизма с рекордным значением $3 \cdot 10^{-3}$ фактора диссимметрии, достигнутым для атомно-тонкой популяции $n=2$.

- Обнаружен эффект спонтанного сворачивания атомно-тонких наноструктур $[\text{Cd}_{n+1}\text{E}_n\text{L}_2]_\infty$, где E = Se или Te, связанный с прецизионным контролем границы

полупроводник/лиганд, и установлены основные факторы, контролирующие этот эффект. Предложена модель спонтанного 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.

Практическая значимость работы Васильева Р.Б. обусловлена потребностью в методах синтеза полупроводниковых наночастиц и наноструктур для оптических приложений в фотонике и оптоэлектронике, в том числе для создания эффективных светоизлучающих материалов:

- Разработанный подход к направленному синтезу атомно-тонких наноструктур $[Cd_{n+1}E_nL_2]_{\infty}$ позволил получить люминесцентные материалы с заданным с точностью 1 нм спектральным положением и рекордно узкой шириной 8-12 нм (40 мэВ) экситонных полос для создания светоизлучающих устройств и люминофоров.
- Наноструктуры полупроводник1/полупроводник2 CdTe/CdSe с полосами люминесценции с переносом заряда использованы как люминесцентные термометры логометрического типа в практически важном температурном диапазоне 273-373 К.
- На основе нанокompозитов широкозонный оксид наночастицы CdSe изготовлен прототип газового сенсора для детектирования следовых концентраций 0.2-1.6 ppm NO₂, работающий при комнатной температуре при фотоактивации.
- Хиральные атомно-тонкие наноструктуры $[Cd_{n+1}Se_nL_2]_{\infty}$, где L = ацетил-L- или -D-цистеин, имеющие выраженный круговой дихроизм экситонных переходов с рекордным значением фактора диссиметрии, представляют интерес для создания (био)сенсоров и распознавания энантиомеров.
- Эффект спонтанного сворачивания атомно-тонких наноструктур $[Cd_{n+1}E_nL_2]_{\infty}$, где E = Se или Te, открывает новые возможности контроля формы двумерных материалов и представляет принципиальный интерес для создания новых поколений наноактюаторов и молекулярных машин.
- Ряд результатов диссертации включен в курсы лекций “Функциональные материалы” и “Современные аспекты химии полупроводниковых материалов”, читаемых для студентов химического факультета и факультета наук о материалах

МГУ имени М.В.Ломоносова.

Диссертация представляет собой самостоятельное законченное исследование, обладающее внутренним единством. Положения, выносимые на защиту, свидетельствуют о существенном личном вкладе автора в научные представления в области химии твердого тела и неорганической химии и содержат новые научные результаты:

- Закономерности роста наночастиц халькогенидов кадмия заданной формы, наноструктур полупроводник1/полупроводник2 бинарных соединений АПВVI, гибридных атомно-тонких наноструктур халькогенидов кадмия в системе ацетат кадмия – октадецен – олеиновая кислота с использованием анионных прекурсоров на основе триоктилфосфин-халькогенидов.

- Разработанные методики синтеза наноструктур полупроводник1/полупроводник2 различной морфологии на основе наночастиц $A^{II}B^{VI}$ и закономерности влияния размеров, состава, кристаллической структуры и морфологии на оптические свойства.

- Разработанные методики синтеза атомно-тонких популяций гибридных наноструктур $[Cd_{n+1}E_nOA_2]_{\infty}$, где E = Se или Te, OA- лиганд олеиновой кислоты в форме карбоксилат-иона, для n=2 и 3 и гибридных наноструктур твердого раствора $[Cd_4\{S_xSe_{(1-x)}\}_3OA_2]_{\infty}$ для n= 3 и закономерности влияния размеров и состава на оптические свойства.

- Разработанные подходы к заданию состава лигандов X-типа на основе карбоксилат-иона олеиновой кислоты и тиолатов различной природы для гибридных атомно-тонких наноструктур $[Cd_{n+1}E_nL_2]_{\infty}$, где E = Se или Te и закономерности влияния состава лигандов на оптические и структурные свойства.

- Факторы, определяющие эффект спонтанного сворачивания двумерных гибридных наноструктур $[Cd_{n+1}E_nL_2]_{\infty}$, где E = Se или Te при обмене лигандов.

На заседании 03 декабря 2021 г. диссертационный совет принял решение присудить Васильеву Р.Б. ученую степень доктора химических наук по специальностям

