

ОТЗЫВ

официального оппонента Букреевой Татьяны Владимировны
на диссертационную работу Дрозда Даниила Дмитриевича
«Люминесцентные квантовые точки на основе твердых растворов
халькогенидов кадмия и цинка: получение, физико-химические свойства и
особенности модификации», представленной на соискание ученой степени
кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

Уникальные свойства полупроводниковых квантовых точек обуславливают все возрастающий интерес к этим объектам исследователей, работающих как в прикладных, так и фундаментальных областях химии, физики, биологии. Несмотря на большое количество работ, ежегодно публикуемых в научных журналах по теме синтеза и исследования квантовых точек, существует широкий ряд задач, которые только в настоящее время находят свое решение. В частности, это относится к изучению возможностей квантовых точек, образуемых твердыми растворами (КТТР), а между тем именно КТТР на основе халькогенидов кадмия и цинка характеризуются как воспроизводимыми методиками синтеза, так и прецизионным контролем структуры и соответственно свойств, прежде всего, оптических. В связи с этим работа Д.Д. Дрозда, цель которой заключалась в выявлении зависимости физико-химических (включая оптические) свойств квантовых точек на основе твердых растворов состава $CdZnSeS$ от условий синтеза и модификации, несомненно, важна и актуальна.

Текст диссертации построен по традиционному принципу: введение, литературный обзор, экспериментальная часть, три главы с описанием экспериментальных результатов и заключение. Литературный обзор довольно лаконичен, однако выстроен логично с четким изложением всей необходимой информации по выбранной теме согласно решаемым задачам. С использованием литературных источников автором описаны особенности КТТР. Особое внимание уделено методикам модификации поверхности полупроводниковых квантовых точек, изначально покрытых неполярными органическими лигандами, для придания ей гидрофильных свойств. И наконец, рассмотрены примеры использования КТ для создания аналитических систем на основе контролируемого ферментативного тушения фотолюминесценции. Обращает на себя внимание то, что автор использует много литературных источников, вышедших, буквально, за последние годы, и это, с одной стороны, свидетельствует об актуальности выбранной темы, а с другой стороны, характеризует осведомленность диссертанта о самых последних достижениях в рассматриваемой области научных исследований.

Экспериментальная часть содержит всю необходимую информацию о реагентах, методиках и методах исследования полученных образцов. Первая из глав, посвященных экспериментальным результатам (Глава 3), описывает влияние условий одностадийного высокотемпературного металлоорганического синтеза в инертном органическом растворителе на оптические и размерные свойства КТТР CdZnSeS. Варьированием таких параметров, как температура и время синтеза, соотношение катионных и анионных реагентов, толщина пассивирующей оболочки ZnS, получены КТТР с длиной волны максимума фотолюминесценции (ФЛ) в диапазоне 530–620 нм с достижением оптимально возможных оптических свойств (квантовый выход ФЛ 40 ± 5 %, ширина пика на полувысоте 26 ± 1 нм). Прделана большая кропотливая работа, которая имеет огромное значение для дальнейшего развития в область масштабируемого синтеза фотолюминесцентных наночастиц с контролируемыми оптическими свойствами. Помимо высокой практической значимости этой части работы в ней сделан ряд важных фундаментальных заключений для КТТР CdZnSeS, в частности, об эффективности наращивания пассивирующей оболочки ZnS и ее оптимальной толщине, о соблюдении принципа изменения длины волны ФЛ и размера при изменении количества вводимого в реакционную среду кадмия (в диапазоне исследованных условий) и о градиентном переходе полупроводникового состава КТТР от ядра к поверхности.

Следующая глава диссертации (Глава 4) содержит, на мой взгляд, наиболее интересные результаты, отличающиеся высоким уровнем новизны и научной значимости. Впервые для КТТР проведено комплексное исследование по осуществлению и сопоставлению результатов гидрофилизации поверхности тремя различными методами: методом силанизации, методом инкапсуляции в амфифильный полимер и методом лигандного обмена, и изучена взаимосвязь оптических параметров КТТР с условиями гидрофилизации. Чтобы подчеркнуть большой объем проделанной работы, можно указать, что для силанизации в обратной микроэмульсии на основе литературных данных было отобрано четыре ПАВ для сравнения величины эффекта тушения ФЛ, изучено влияние пассивации поверхности КТ слоем ZnS на оптические свойства системы и влияние дисперсионной среды (трех различных органических растворителей для одного из ПАВ) на размер и размерную дисперсию у получаемых силанизированных наночастиц. В этой части диссертации детально разработаны эффективные методики лигандного обмена для гидрофилизации КТТР молекулами тиолов с использованием самопроизвольного, термического, ультразвукового и фотоиндуцированного подходов. При этом

впервые предложено объяснение осуществимости лигандного обмена без введения дополнительного депротонирующего агента с позиции теории жестких и мягких кислот и оснований. Для КТТР, модифицированных тиолами, описан эффект увеличения квантового выхода ФЛ за счет пассивации CdZnSeS лигандами. Это явление обнаружено не впервые, автор ссылается на имеющиеся отдельные работы, однако подробное исследование этого важного эффекта с детальным рассмотрением и описанием является одним из достижений представленной работы.

Из полученных результатов (оптических характеристик КТТР, трудоемкости и воспроизводимости методик) диссертант делает вывод о том, что для использования КТТР в качестве компонентов сенсорных систем в водных средах наиболее перспективным способом модификации их поверхности является метод лигандного обмена. В последней части работы приведены предварительные результаты по созданию на основе таких КТТР аналитических систем с ферментативной генерацией тушителя ФЛ глюкозооксидазой. Автор подчеркивает, что это только модельные системы, однако приведенные примеры демонстрируют высокие потенциал разработанных КТТР для создания сенсоров на их основе, в частности при использовании гетерогенного формата анализа.

Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений, она подтверждается как использованием комплекса самых современных методов исследования, так и широкой апробацией результатов: материалы диссертации опубликованы в виде 5 работ в изданиях, входящих в перечень ВАК, библиографические базы данных Web of Science и Scopus, и одного патента РФ, а также представлены на нескольких российских и международных конференциях по теме исследования. Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертации.

По тексту работы имеются следующие вопросы и замечания:

- 1) В литобзоре автором описаны особенности полупроводниковых КТ на основе твердых растворов, однако методикам синтеза, на мой взгляд, не уделено должного внимания. Конечно, методика высокотемпературного металлоорганического синтеза широко известна и распространена, но в каком именно виде она выбрана и почему?
- 2) Второе замечание – продолжение предыдущего. В экспериментальной части при описании методики одностадийного высокотемпературного металлоорганического синтеза есть ссылка только на работу самого диссертанта. Какие методики взяты автором за основу?
- 3) Остается открытым вопрос количественного выхода частиц в результате синтеза при варьировании условий. Так на стр. 50 диссертации читаем:

«В представленной серии наблюдали пропорциональное снижению доли кадмия возрастание массового выхода наночастиц, что фиксировали визуально и спектрофотометрически после осаждения КТТР из реакционной смеси». Однако, что именно фиксировали и как хотя бы оценочно меняется выход, не указано.

- 4) На стр. 53 диссертации написано: «Определено, что оптимальной конфигурацией температурного режима является впрыск реагентов и температура отжига на 310 ± 5 °С», эти данные также включены в заключение по 3 главе (стр. 61). Однако, на основании каких результатов именно этот режим признан оптимальным, в тексте не указано.
- 5) В заключении в конце п. 3 читаем: «Показана склонность КТТР, модифицированных 2-меркаптоэтанолом к агрегации». На стр. 76 приведено следующее объяснение: «βМЭ не имеет карбоксильной группы на противоположной стороне молекулы, в отличие от других описанных лигандов, поэтому величина поверхностного потенциала КТТР, модифицированных βМЭ, меньше, чем у модифицированных ТГА, МПК или ДЛК». Однако дзета-потенциал гидрофилизированных наночастиц не определяли, хотя такие данные могли бы служить более четким объяснением полученных результатов по коллоидной устойчивости систем вместо приведенных рассуждений о строении молекул используемых тиолов.
- 6) По оформлению: Рисунок 4 автореферата содержит отмеченные разными цветами положения пиков чистых компонентов CdSe, CdS, ZnSe и ZnS, но в подписи к рисунку это не указано (в отличие от подписи к соответствующему Рисунку 16 диссертации), что снижает информативность рисунка.

Следует отметить, что диссертация хорошо оформлена, содержит мало опечаток, написана грамотным научным языком. Сделанные замечания не снижают общей высокой оценки работы.

Диссертация Дрозда Даниила Дмитриевича «Люминесцентные квантовые точки на основе твердых растворов халькогенидов кадмия и цинка: получение, физико-химические свойства и особенности модификации» удовлетворяет всем требованиям, установленным п. 9-11, 13, 14 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, как научная квалификационная работа, в которой содержится решение задач, имеющих существенное значение для современной физической химии. Соискатель ученой степени Дрозд Д.Д. заслуживает

присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент

Букреева Татьяна Владимировна

доктор химических наук (специальность 02.00.11 - коллоидная химия),
доцент,

ведущий научный сотрудник

Лаборатории нанокапсул и адресной доставки лекарственных средств

Курчатовского комплекса НБИКС-природоподобных технологий

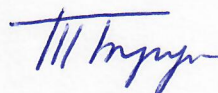
Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»

Адрес: 123182, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1

e-mail: bukreeva@crys.ras.ru

тел. +7(499)196-98-17

26.01.2024



Подпись Т.В. Букреевой заверяю:

Главный ученый секретарь
НИЦ «Курчатовский институт»



К.Е. Борисов