

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Певцова Дмитрия Николаевича

«Люминесценция коллоидных квантовых точек InP:Mn/ZnS»,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук

по специальности 1.4.4 – Физическая химия

Актуальность работы.

В настоящее время очень высок интерес исследователей к наноразмерным объектам и материалам. Это обусловлено тем, что физико-химические характеристики наноматериалов существенно отличаются от аналогичных характеристик материалов в массивном состоянии. Одним из практически важных и актуальных направлений применения наноматериалов является создание коллоидных квантовых точек, представляющих собой нанокристаллы полупроводников, спектральные свойства которых зависят от их размеров. Квантовые точки находят применение в таких областях, как оптоэлектроника, солнечная энергетика, люминесцентные материалы, биомедицина. Отличительной особенностью квантовых точек является то, что они обеспечивают чистоту цвета люминесценции и обладают высокой фотостабильностью, стойкостью к выцветанию и устойчивостью к химической деградации.

Наиболее изучены системы квантовых точек на основе халькогенидов кадмия, однако существенным недостатком таких систем является токсичность кадмия, что представляет серьезную экологическую проблему. Для замены квантовых точек на основе халькогенидов кадмия наиболее перспективны квантовые точки на основе фосфида индия благодаря их низкой токсичности и возможности регулировки люминесценции в видимой спектральной области. Спектрально-кинетические свойства квантовых точек определяются не только квантово-размерным эффектом, но также и наличием допирующих ионов металлов. Допирование квантовых точек ионами металлов оказывает непосредственное влияние на процессы переноса энергии возбуждения в квантовых точках и, соответственно, на их люминесцентные характеристики. Допирование является мощным инструментом для "тонкой настройки" характеристик квантовых точек под конкретные задачи.

В работе Певцова Д.Н. рассматриваются способы создания допированных коллоидных квантовых точек на основе фосфида индия и исследование их спектрально-кинетических характеристик в широком временном интервале, что, несомненно, является **актуальной задачей**.

Теоретическая и практическая значимость работы состоит в том, что данное фундаментальное исследование позволило установить влияние допирования ионами марганца на спектрально-люминесцентные свойства коллоидных квантовых точек на основе фосфида индия, а также предложить теоретическую модель, описывающую спектрально-кинетические характеристики коллоидных квантовых точек на основе трехуровневой схемы Яблонского.

Научная новизна работы заключается в обнаружении замедленной флуоресценции в коллоидных квантовых точках на основе фосфида индия, допированного ионами марганца, и в установлении зависимости эффективности замедленной флуоресценции от размера коллоидных квантовых точек.

Структура работы и основные результаты.

Диссертация Д.Н. Певцова состоит из введения, семи глав, заключения и списка цитируемой литературы из 150 наименований. Общий объем работы составил 126 страниц, включая 47 рисунков и 5 таблиц.

Во **введении** сформулирована актуальность темы диссертации, определены цели и задачи диссертационной работы, ее научная новизна, теоретическая и практическая значимость, а также положения, выносимые на защиту.

В **Главе 1** (литературный обзор) представлен анализ литературных источников по синтезу и спектральным свойствам коллоидных квантовых точек, в том числе допированных ионами d- и f-элементов. Основное внимание уделено квантовым точкам на базе фосфида индия. Подробно рассмотрен квантово-размерный эффект и его влияние на структуру электронных уровней наноразмерных полупроводников. Рассмотрены спектрально-люминесцентные свойства коллоидных квантовых точек фосфида индия, фосфида индия с наращенной оболочкой сульфида цинка, а также коллоидных квантовых точек фосфида индия, допированных катионами марганца. Из анализа литературы сделан вывод, что люминесценция допированных коллоидных квантовых точек еще недостаточно изучена.

В **Главе 2** представлены методы исследования образцов коллоидных квантовых точек. В работе использованы методы стационарной и времяразрешенной спектрофотометрии и спектрофлуориметрии. Полученные в работе результаты измерений как правило приводятся в виде матриц возбуждение-люминесценция или времяразрешенных спектров люминесценции или поглощения.

В **Главе 3** описан синтез шести образцов допированных коллоидных квантовых точек и одного недопированного образца. Полученные образцы коллоидных квантовых точек охарактеризованы спектроскопически, для них приведены спектры поглощения, матрицы возбуждение-флуоресценция и времяразрешенные спектры люминесценции.

В **Главе 4** проведен теоретический анализ процесса замедленной термически активированной флуоресценции. В рамках рассмотренной модели получены выражения для квантовых выходов флуоресценции, замедленной флуоресценции и фосфоресценции. Определены условия, при которых в коллоидных квантовых точках замедленная флуоресценция является наиболее эффективным процессом.

В **Главе 5** получены и проанализированы кинетики релаксации наведенного поглощения и затухания люминесценции для недопированных и допированных коллоидных квантовых точек. Кинетика релаксации наведенного поглощения была измерена в интервале от 50 фемтосекунд до 0.5 наносекунд, а затухание люминесценции – от 0.1 до 130 наносекунд. Было показано, что как для допированных, так и для недопированных коллоидных квантовых точек форма кинетик релаксации наведенного поглощения и затухания люминесценции совпадают достаточно хорошо, на основании чего был сделан вывод о близости механизмов релаксации возбужденных коллоидных квантовых точек.

В **Главе 6** приводятся времяразрешенные спектры люминесценции допированного образца коллоидных квантовых точек, полученные в диапазоне времен от 7 наносекунд до 10 миллисекунд. Обнаружена сложная картина затухания люминесценции, которая включает обычную флуоресценцию, замедленную флуоресценцию и фосфоресценцию примесного иона марганца. Показано, что максимум пика замедленной флуоресценции зависит от времени по логарифмическому закону, причем, эта зависимость была описана аналитически.

В **Главе 7** приводятся результаты моделирования кинетики затухания фосфоресценции допированных коллоидных квантовых точек.

Последний раздел диссертационной работы **Заключение** содержит совокупность полученных основных результатов работы, среди которых можно выделить следующие:

Показано, что в исследованных в работе допированных коллоидных квантовых точках возможны обычная флуоресценция, термически активированная замедленная флуоресценция и фосфоресценция примесного иона.

Для описания допированных коллоидных квантовых точек предложена модель, связывающая энергию 0-0-перехода в нанокристаллах с их спектрально-кинетическими свойствами.

Совместный анализ кинетик релаксации наведенного поглощения и затухания люминесценции позволил оценить константу скорости переноса возбуждения с квантовых точек на ион марганца.

По работе имеются замечания и вопросы, приведенные ниже.

1. Размеры наночастиц в работе оцениваются только по спектральным данным на основании имеющихся в литературе зависимостей. Было бы полезным использовать для определения размеров наночастиц микроскопию высокого разрешения либо метод динамического светорассеяния.
2. В работе широко используются матрицы возбуждение-люминесценция, а также карты временной зависимости спектров люминесценции, где интенсивность сигнала закодирована цветом. Такие графики содержат большой набор результатов измерений, который, однако, трудно воспринимать и анализировать. Было бы нагляднее представить эти результаты в виде трехмерных графиков, а также дополнительно извлечь из них наиболее интересные спектры.
3. Автором обнаружена замедленная флуоресценция в допированных коллоидных квантовых точках. Однако в работе не предпринимались попытки исследовать температурную зависимость замедленной флуоресценции. Анализ зависимости времени жизни термически активированной замедленной флуоресценции от температуры мог бы позволить независимо определить константу скорости $k(TS)$, а также энергию расщепления ΔE .
4. Допирование нанокристаллов ионами марганца проводилось путем добавления известного количества соли марганца в реакционную смесь на стадии синтеза нанокристаллов. Поскольку не очевидно, что все добавленные ионы марганца обязательно встроятся в решетку нанокристаллов, было бы желательно для полной

характеристики нанокристаллов провести аналитическое определение содержания в них ионов марганца.

5. В диссертации имеются опечатки и неудачные выражения, например, «срез» матрицы вместо сечения (с.39), «съёма данных» (с.44), «при длине волны наблюдения 525 нм» вместо длине волны возбуждения 525 нм, «скоррелированного счёта одиночных фотонов» вместо коррелированного по времени счёта одиночных фотонов (или время-коррелированного счёта одиночных фотонов) (с.44).
6. В диссертации есть только заключение, желательно бы также представить выводы по работе.

Указанные замечания не снижают общей положительной оценки работы. Выдвинутые на защиту положения диссертации и сделанные заключения обоснованы. **Достоверность полученных результатов** обеспечивается применением современных методик измерений и методов анализа полученных экспериментальных данных. Теоретическая часть работы опирается на общепризнанные результаты российских и зарубежных авторов.

По материалам диссертации опубликованы 5 статей в рецензируемых научных журналах и 9 тезисов докладов, представленных на российских научных конференциях.

Содержание автореферата полностью соответствует диссертационной работе.

Диссертационная работа Певцова Дмитрия Николаевича «Люминесценция коллоидных квантовых точек InP:Mn/ZnS» по объёму, актуальности, научной новизне и практической значимости удовлетворяет требованиям ВАК РФ, соответствует критериям п.п. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней», утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 в действующей редакции. Работа соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия в части п.1 «Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик». Автор диссертационной работы, Певцов Дмитрий Николаевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент

доктор химических наук

(специальность 1.4.4. – Физическая химия)

ведущий научный сотрудник лаборатории № 135

Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН



Федоров Юрий Викторович

20 ноября 2025 г.

Адрес места работы:

119334, Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1

Тел.: +7(499)1359280

Эл. почта: fedorov@ineos.ac.ru

Подпись д.х.н. Ю.В.Федорова заверяю

Ученый секретарь ИНЭОС РАН, к.х.н.



Гулакова Е.Н.

Я, Федоров Юрий Викторович, даю согласие на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Подпись д.х.н. Ю.В.Федорова заверяю

Ученый секретарь ИНЭОС РАН, к.х.н.



Гулакова Е.Н.