

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертационную работу Певцова Дмитрия Николаевича на тему «Люминесценция коллоидных квантовых точек InP:Mn/ZnS», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. – Физическая химия

Актуальность темы исследования

Работа посвящена изучению люминесцентных свойств допированных коллоидных квантовых точек (ККТ), представляющих собой перспективный класс гибридных люминофоров. Допирование ККТ InP ионами марганца приводит к формированию примесных центров рекомбинации, которые взаимодействуют с возбуждёнными состояниями матрицы и изменяют временные характеристики излучения. Такие системы занимают промежуточное положение между кристаллофосфорами и классическими нанокристаллическими люминофорами, сочетая их физико-химические особенности. Изучение процессов переноса энергии в структурах InP:Mn/ZnS важно для понимания общих закономерностей рекомбинации в нанокристаллах, а также для управления спектральными и временными параметрами излучения. В отличие от хорошо исследованных систем CdSe:Mn и ZnS:Mn, квантовые точки на основе фосфида индия остаются менее изученными: для них отсутствует детализированное описание каналов излучения и взаимосвязи квантово-размерного эффекта с примесной люминесценцией.

Диссертационное исследование направлено на анализ этих процессов, построение модели взаимодействия между уровнями нанокристалла и допанта и выявление факторов, определяющих время жизни и квантовый выход люминесценции. В этой связи выбранное направление представляется обоснованным и актуальным для развития физической химии люминесцентных наноструктур.

Научная новизна

В диссертации получены результаты, имеющие самостоятельное значение для фотофизики допированных квантовых точек:

1. Установлено, что в системах InP:Mn/ZnS реализуются три типа излучательных переходов — собственная флуоресценция нанокристалла, термически активированная замедленная флуоресценция и фосфоресценция иона марганца. Показано, что относительный вклад каждого канала определяется размером частиц и энергетическим расщеплением между уровнями.

2. Предложена трёхуровневая модель, описывающая распределение возбуждения между состояниями нанокристалла и примесного иона, а также связывающая времена жизни излучения с параметрами переноса энергии между уровнями ККТ и примеси.

3. На основе совместного анализа кинетик наведённого поглощения и затухания люминесценции определена константа скорости переноса возбуждения ($1,9 \times 10^8 \text{ c}^{-1}$).

4. Рассчитана энергия 0–0-перехода иона Mn^{2+} в окружении решётки InP, что позволило количественно связать спектральные параметры с размером частиц.

5. Показано, что изменение размера нанокристаллов InP обеспечивает возможность управления временем жизни излучения в широком диапазоне (10^{-7} – 10^{-3} с).

Эти результаты уточняют существующие представления о механизмах люминесценции в гибридных наноструктурах и расширяют экспериментальную базу для моделирования допированных люминофоров.

Теоретическая и практическая значимость

Работа представляет собой системное исследование влияния допирования на процессы излучательной релаксации в коллоидных квантовых точках. Предложенная модель может быть

применена при анализе других допированных систем, в том числе на основе сульфидов и фосфидов различных металлов.

Практическая значимость результатов связана с возможностью их использования при разработке люминесцентных материалов для фотонных устройств, светоизлучающих диодов и сенсорных систем, в которых важно контролировать длительность и спектр излучения. Полученные закономерности позволяют выбирать состав и размеры нанокристаллов в соответствии с требуемыми характеристиками.

Общая характеристика и структура работы

Диссертация изложена на 126 страницах, включает введение, семь глав, заключение и список литературы из 150 наименований. Работа содержит 47 рисунков и 5 таблиц.

Во **введении** сформулированы цель и задачи исследования, показаны новизна и значимость результатов.

В **первой главе** приведён обзор литературы по вопросам синтеза, строения и фотофизических свойств квантовых точек, включая допированные системы. Рассмотрены основные механизмы рекомбинации и влияние квантово-размерного эффекта.

Во **второй главе** описаны методы синтеза и характеристики наночастиц, а также применённые спектроскопические подходы.

В **третьей главе** приведены результаты синтеза и первичного анализа образцов, показано отличие допированных ККТ от недопированных.

Четвёртая глава посвящена разработке модели, связывающей кинетические параметры люминесценции с энергетическим расщеплением уровней и константой переноса возбуждения.

В **пятой и шестой главах** выполнен количественный анализ кинетических зависимостей, определены параметры переноса энергии и энергетическое положение примесных уровней.

Седьмая глава содержит проверку модели на основе анализа распределения частиц по энергиям возбуждения и сопоставление расчётных и экспериментальных зависимостей.

В **заключении** сформулированы основные выводы и указаны направления дальнейших исследований.

Материал изложен последовательно и ясно. аргументация выводов корректна, построение текста логично.

Достоверность результатов

Достоверность и обоснованность полученных выводов подтверждаются применением нескольких независимых методов анализа — стационарной и времяразрешённой спектроскопии, ЭПР и фемтосекундной техники «накачка – зондирование». Согласованность экспериментальных данных и теоретической модели свидетельствует о корректности предложенных интерпретаций. Результаты диссертации достаточно полно изложены в 5 статьях в высокорейтинговых научных изданиях и индексируемых в библиографических базах данных Scopus и Web of Science, а также многократно обсуждались на международных и всероссийских конференциях. Автореферат соответствует содержанию диссертации.

Степень обоснованности и личный вклад автора

Автор принимал участие во всех этапах работы: от постановки задач и проведения экспериментов до анализа данных и формулировки выводов. На его долю приходится значительная часть экспериментальной и аналитической работы, включая обработку спектров и построение теоретической модели.

Замечания

1. Недостаточно корректно идентифицировано положение ионов марганца в квантовой точке (поверхность или внутри структуры). ЭПР-эксперимент не дает прямых

свидетельств о различии положения марганца внутри или на поверхности кристаллической структуры.

2. В работе не установлен механизм переноса энергии с уровней квантовой точки на примесный ион. Ферстеровский резонансный перенос энергии может быть вероятным механизмом переноса. Механизм Декстера требует перекрытия электронных оболочек, поэтому маловероятен.

3. Представление трехуровневой схемы как схемы Яблонского не является правильным подходом в интерпретации наблюдаемых процессов переноса энергии. Схема Яблонского предлагает наличие одних и тех же уровней, и электронов, которые формируют синглетные и триплетные возбужденные состояния. В системе, исследованной автором, марганец допирует квантовые точки, при этом фотовозбуждение и процессы переноса происходят для различных частиц, не связанных в единую электронную систему.

Замечания носят уточняющий характер и не затрагивают основных результатов и выводов диссертации.

Заключение

Диссертация Дмитрия Николаевича Певцова «Люминесценция коллоидных квантовых точек $InP:Mn/ZnS$ » представляет собой завершённое исследование, в котором решена актуальная задача, связанная с изучением процессов переноса энергии и люминесценции в допированных квантово-размерных системах.

Работа отличается целостностью изложения, логичностью построения и содержательным анализом полученных данных. Представленные результаты имеют научную новизну, достоверны и обладают как фундаментальной, так и прикладной значимостью.

Диссертация соответствует критериям *Положения о порядке присуждения учёных степеней*, утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года, и паспорту специальности 1.4.4 «Физическая химия» в п.1 (Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик).

А её автор — Певцов Дмитрий Николаевич — заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 «Физическая химия».

Официальный оппонент

доктор химических наук (специальность 02.00.04 – Физическая химия),
профессор, заведующий лабораторией процессов фотосенсибилизации
ФГБУН ИБХФ РАН

Кузьмин Владимир Александрович

12.11.2025

Адрес места работы:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук,

119334, Российская Федерация, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4

тел.: +7(495)939-73-41; e-mail: vladimir.kuzmin7@gmail.com

Подпись профессора Кузьмина В.А. (авторю)

Ученый секретарь ИБХФ РАН, к.с.

Скалацкая С.И.

