

«УТВЕРЖДАЮ»

Заместитель директора ФИАН
доктор физ.-мат. наук С.Ю. Савинов



2017 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации – Физического института им. П.Н. Лебедева Российской академии наук – на диссертационную работу **Н.Е. Мордвиновой** «Коллоидные квантовые точки фосфида индия, легированные цинком», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01. – Неорганическая химия.

Широкое практическое использование высокодисперсных оптически активных материалов и, в частности, квантовых точек, приводит к необходимости создания новых методов их синтеза, повышения их качества и направленного изменения их свойств. Особенно важным является получение коллоидных квантовых точек высокой стабильности и дисперсности, которые могут быть использованы как компоненты светоизлучающих устройств и биологических маркеров, а также в солнечных батареях, сенсорах, лазерах и т.д. В качестве полупроводниковых материалов для получения квантовых точек в основном используются соединения CdS, CdSe, CdTe и т.д. Однако в последние годы возрастающий интерес исследователей привлекают квантовые точки на основе фосфида индия InP. Несмотря на то, что в мировой литературе в последнее время появились отдельные работы, посвященные разработке относительно дешевых и нетоксичных процессов синтеза коллоидных квантовых точек InP, систематических исследований на эту тему проведено не было.

Вместе с тем, вопросы, связанные с модифицированием квантовых точек агентами различного состава исследованием влияния легирующих агентов и условий модифицирования на оптические свойства квантовых

точек до сих пор изучены недостаточно полно. Одним из наиболее важных и перспективных легирующих агентов является цинк, однако до сих пор исследования влияния цинка на свойства квантовых точек InP проведены не были.

В связи с этим, диссертационная работа **Н.Е. Мордвиновой**, посвященная разработке методов синтеза коллоидных квантовых точек фосфида индия, методики их легирования цинком и исследованию их оптоэлектронных свойств весьма актуальна и представляет несомненный научный и практический интерес.

Достигнутая автором основная цель исследования – создание принципиально нового метода синтеза коллоидных квантовых точек фосфида индия с воспроизводимыми физико-химическими характеристиками и метода синтеза квантовых точек InP, легированных цинком – может быть широко использована при решении ряда научных и прикладных задач.

Диссертация построена по традиционной схеме и состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка цитируемой литературы (129 ссылок). Работа изложена на 158 страницах машинописного текста и содержит 98 рисунков и 11 таблиц.

Литературный обзор посвящен процессам получения и исследования оптических свойств квантовых точек на основе различных материалов. Следует отметить достаточно логичное и последовательное изложение материала. Литературный обзор четко отражает состояние изучаемого диссертантом вопроса, свидетельствует о его эрудиции, легко читается, но не лишен терминологических неточностей и ряда неудачных стилистических оборотов.

В разделе «Экспериментальная часть» приведены объекты и методы исследования. Эти данные свидетельствуют о том, что диссертантом широко используются современные методы исследования, такие как в качестве

методов исследования использовали рентгенофазовый анализ (РФА), рентгенофлуоресцентный анализ (РФЛА), просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ), в том числе и просвечивающую электронную микроскопию высокого разрешения (ПЭМВР), а также темнопольную просвечивающую растровую электронную микроскопию (ПРЭМ), полученную в электронах с большим углом рассеяния, энергодисперсионную рентгеновскую спектроскопию с возбуждением электронным пучком на ПЭМ (EDX), масс-спектрометрию с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС), оптические методы: спектроскопию поглощения, ИК-спектроскопию, люминесцентную спектроскопию, в том числе времяразрешенную спектроскопию и люминесцентную спектроскопию при пониженной температуре (77.4 К).

Применение современных методов исследований позволяет утверждать, что полученные автором результаты являются воспроизводимыми и достоверными.

В главе «Результаты и обсуждение» диссертантом приводится описание полученных данных и обсуждаются найденные в работе закономерности.

Следует подчеркнуть, что в диссертационной работе предложен оригинальный, новаторский метод синтеза коллоидных квантовых точек InP с использованием газообразного фосфина и органических кислот в качестве стабилизаторов. Преимуществом метода является также его универсальность, поскольку, как показано автором, получение квантовых точек InP, легированных цинком, возможно по схожей методике, что облегчает возможность выявления влияния легирующего агента на оптические свойства материала.

Исследования оптических свойств полученных квантовых точек позволили установить влияние параметров синтеза на интенсивность и длину

волны люминесценции, а также, в качестве обратной связи, сделать важные выводы о структуре самих квантовых точек.

Научная новизна диссертационной работы заключается в следующем.

В работе разработана методика синтеза легированных цинком квантовых точек $\text{In}(\text{Zn})\text{P}$ с использованием фосфина в качестве источника фосфора, который не применяли ранее для легирования КТ InP . Впервые определено влияние примеси цинка на энергетическую структуру КТ InP , выявлены зависимости оптических свойств КТ от количества вводимой примеси в широком диапазоне содержания примеси, $M=n\text{Zn}:n\text{In}$ от 0 до 1. Определено радиальное распределение примеси в объеме КТ.

Полученные результаты и их интерпретация показывает, что автор работы является квалифицированным специалистом в области неорганической и коллоидной химии, а также оптических свойств материалов.

Практическая значимость работы состоит в том, что автором предложен подход, который заключается в использовании фосфина в качестве источника фосфора, и имеет большое практическое значение и подходит для масштабирования, поскольку не требует применения сложного оборудования. Газообразное состояние фосфина значительно облегчает его дозирование при синтезе. Кроме того, фосфин является недорогим и доступным источником фосфора. Разработанный метод синтеза КТ обеспечивает контролируемый рост КТ и узкое распределение по размерам наночастиц. Легирование КТ фосфида индия цинком существенно влияет на электронные и оптические свойства, что расширяет область их применения в различных сферах.

Результаты диссертационной работы могут быть использованы в биомедицинских исследованиях и создании материалов для энергетики, а также при создании новых квантовых точек с заданными свойствами.

Автореферат правильно и достаточно полно отражает содержание диссертации.

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в иностранной и в отечественной научной литературе, а также сообщались на конференциях, в том числе и международных.

По диссертации можно сделать следующие замечания.

- Данные о распределении частиц по размерам в полученных коллоидных системах свидетельствуют о том, что распределение достаточно широкое. Однако в работе нет сведений о попытках фракционирования полученных частиц по размерам или варьировании параметров синтеза с целью получения более узких размерных фракций.

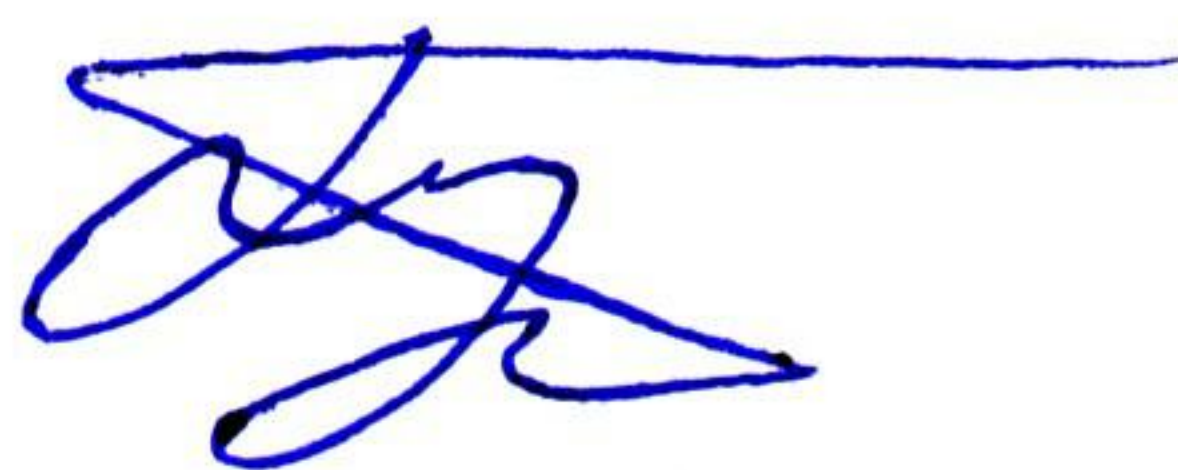
- Желательно было бы прояснить вопрос о том, насколько равномерным является распределение легирующего агента (цинка) в частицах InP.

- Автор часто представляет графики, на оси ординат которых отсутствуют какие-либо цифры. Это в ряде случаев не дает возможности понять, в каком масштабе (например, в линейном или логарифмическом) представлены графические результаты.

Таким образом, диссертационная работа **Н.Е.Мордвиновой** является научно-квалификационной работой, которая решает задачу по разработке метода создания бескадмиевых коллоидных квантовых точек фосфида индия, легированных цинком, и имеет существенное значение для оптического материаловедения, развития представлений о дисперсных системах квантовых точек и возможности их модифицирования. Представленная работа безусловно отвечает требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней» ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор – **Мордвинова Наталья Евгеньевна** – заслуживает присуждения искомой степени кандидата химических наук.

Работа обсуждена на совместном заседании Ученого совета отдела люминесценции им. С.И.Вавилова ФИАН и Общемосковского семинара по люминесценции 01 февраля 2017.

Отзыв составлен ведущим научным сотрудником отдела люминесценции им. С.И.Вавилова ФИАН доктором химических наук Н.А. Булычевым.



Председатель Ученого совета
Отдела люминесценции им. С.И.Вавилова
Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Физического института им.П.Н.Лебедева
Российской академии наук ФИАН
профессор
119991, Москва, Ленинский проспект, 53
тел: +7-499-132-6364
e-mail: alexei@sci.lebedev.ru

А.Г.Витухновский



Сведения о ведущей организации
 по диссертации Мордвиновой Натальи Евгеньевны
 «Коллоидные квантовые точки фосфида индия, легированные цинком»
 по специальности 02.00.01 – «Неорганическая химия» на соискание ученой степени кандидата
 химических наук.

Название	ФГБУН Физический институт имени П.Н.Лебедева РАН
Почтовый индекс, адрес, web-сайт, электронный адрес организации	119991, Москва, Ленинский пр-т, 53, http://www.lebedev.ru, postmaster@lebedev.ru
Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физический институт имени П.Н.Лебедева Российской академии наук
Наименование подразделения	Отдел люминесценции им.С.И.Вавилова
Публикации по специальности 02.00.01 – «неорганическая химия» по химическим наукам	
1. M.S. Smirnov, O.V. Ovchinnikov, T.S. Shatskikh, A.G. Vitukhnovsky, S.A. Ambrozevich, A.S. Perepelitsa Luminescence properties of hydrophilic hybrid associates of colloidal CdS quantum dots and methylene blue, J of Luminescence, 156(2014) 212	
2. А. Г. Витухновский А. А. Ващенко, В. С. Лебедев, А. С. Селюков, Р. Б. Васильев, М.С.Соколикова, Электролюминесценция коллоидных квазидвумерных полупроводниковых структур CdSe в гибридном светоизлучающем диоде, Письма в ЖЭТФ, 100(2)(2014)94	
3. Oleg V. Ovchinnikov, Michail S. Smirnov, Tamara S. Shatskikh, Vladimir Yu. Khokhlov, Boris I. Shapiro, Alexei G. Vitukhnovsky, Sergey A. Ambrozevich, «Spectroscopic investigation of colloidal CdS quantum dots–methylene blue hybrid associates», J Nanopart Res 16 (2014) 2286	
4. M.S. Smirnov, O.V.Ovchinnikov, A.O.Dedikova, B.I.Shapiro, A.G.Vitukhnovsky, T.S.Shatskikh, «Luminescence properties of hybrid associates of colloidal CdS quantum dots with J-aggregates of thiatrimethine cyanine dye», Journal of Luminescence, 176 (2016) 77	
5. M.S.Smirnov, O.V.Buganov, E.V.Shabunya-Klyachkovskaya, S.A.Tikhomirov, O.V. Ovchinnikov, A.G.Vitukhnovsky, A.S.Perepelitsa, A.S.Matsukovich, A.V.Katsaba, «Dynamics of electronic excitations relaxation in hydrophilic colloidal CdS quantum dots in gelatin with involvement of localized states», Physics E, 84(2016)511	

и.о.Ученого секретаря ФИАН
 к.ф.-м.н.

