

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию **Смирнова Михаила Сергеевича**  
«Люминесценция гибридных ассоциатов коллоидных квантовых точек  
сульфидов металлов с участием локальных уровней дефектов»,  
представленную на соискание ученой степени доктора  
физико-математических наук  
по специальности 1.3.6 - оптика

### **Актуальность темы диссертационного исследования.**

Диссертационная работа М.С. Смирнова посвящена решению крупной научной проблемы установления роли локализованных состояний в процессах и механизмах релаксации электронных возбуждений в коллоидных наночастицах (квантовых точках, КТ) нестехиометрических соединений сульфидов металлов, а также в гибридных ассоциатах на их основе и молекул органических красителей, определяющих размерно-зависимую люминесценцию и “накопительный” нелинейно-оптический отклик. Несмотря на значительный прогресс в развитии методик синтеза коллоидных КТ, в том числе гибридизированных с различными молекулами органических красителей, по-прежнему остаются малоизученными вопросы, связанные с возникновением рекомбинационной люминесценции в подобных системах. Это достаточно широкий круг проблем, включающий в себя изучение закономерностей экситонной люминесценции, механизмов релаксации электронных возбуждений, влияния дефектов (внутренних, поверхностных, интерфейсных) на люминесцентные свойства, механизмов формирования нелинейно-оптического отклика и многие другие. Комплексное исследование указанных фундаментальных проблем позволит совершенствовать как методы синтеза наноструктур, так и сможет существенно ускорить возможность прикладного применения таких гибридных систем в современной фотонике, оптоэлектронике, квантовой оптике, биофизике.

**Общая характеристика диссертации.** Диссертация М.С. Смирнова имеет несколько необычную для таких работ структуру и включает введение; шесть содержательных глав, каждая из которых предваряется подробным обзором литературы в начале каждой главы, описание объектов и методик исследований, материалы и их обсуждение; заключение и список

используемых источников, включающий 456 наименований. Подобная структура облегчает восприятие изложенных результатов.

Во введении обоснована актуальность, сформулированы цель и задачи исследования, представлены основные защищаемые научные положения.

В первой главе на основе обзора литературы систематизированы данные о размерно-зависимой экситонной и рекомбинационной люминесценции, представлены методики синтеза образцов и результаты исследования их размеров и кристаллической структуры. Наиболее значимым результатом здесь являются выявленные закономерности в абсорбционно-люминесцентных свойствах для образцов коллоидных КТ сульфида серебра, кадмия и сульфида цинка-кадмия, а также полученные доказательства наличия рекомбинационной люминесценции в квантовых точках  $\text{Ag}_2\text{S}$  и  $\text{CdS}$ , выявленные механизмы этого процесса.

Вторая глава посвящена анализу проблемы распада электронных возбуждений в коллоидных квантовых точках. Представленный обзор литературы показал, что процессы распада электронных возбуждений исследованы подробно с учётом тонкой структуры экситона, экситонного умножения и Оже-рекомбинации экситонов только для совершенных нанокристаллов. Проблема распада возбуждений в квантовых точках с заметной концентрацией локализованных состояний, включая центр люминесценции практически не исследовалась. По данной главе следует отметить результаты исследований локализованных состояний методами фото и термостимулированной люминесценции в квантовых точках  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{CdS}$ , динамические характеристики релаксации электронных возбуждений, определяющиеся процессами захвата носителей на локализованные состояния, включая центр люминесценции с последующей рекомбинацией; развитые эмпирические модели релаксации возбуждений в КТ  $\text{CdS}$  и  $\text{Ag}_2\text{S}$ .

В третьей главе обсуждаются результаты исследований люминесценции гибридных ассоциатов КТ  $\text{CdS}$  с рекомбинационной люминесценцией и молекул красителей различных типов. Показано, что центры рекомбинационной люминесценции выступают донором энергии электронного возбуждения. Для гибридных ассоциатов методом фемтосекундной спектроскопии наведённого поглощения обнаружен конкурирующий с процессом переноса энергии к молекулам МВ эффективный процесс переноса возбуждений в гидролизованную форму

красителя. Сформулированы эмпирические схемы фотопроцессов, определяющих люминесценцию гибридных ассоциатов на основе КТ CdS и молекул или J агрегатов красителей.

Четвёртая глава посвящена исследованию фотопроцессов в гибридных ассоциатах на основе КТ Ag<sub>2</sub>S и молекул органических красителей, на примере метиленового голубого, тионина, эритрозина и карбоцианинового красителя. Показано, что люминесценция гибридных ассоциатов определяется процессами как безызлучательного переноса энергии между компонентами ассоциата, так и фотопереноса носителей заряда. Доказано, что центры рекомбинационной люминесценции коллоидных КТ Ag<sub>2</sub>S могут выступать и донорами, и акцепторами энергии электронного возбуждения.

В пятой главе представлены результаты исследований фотопроцессов в гибридных ассоциатах, построенных на основе КТ с рекомбинационной люминесценцией, легированных ионами Eu<sup>3+</sup> и Mn<sup>2+</sup> и молекул органического красителя. Сформулированы эмпирические модели элементарных фотопроцессов, определяющие как внутрицентровую люминесценцию ионов Eu<sup>3+</sup> и Mn<sup>2+</sup>, так и сенсibilизированную флуоресценцию органического красителя.

В шестой главе представлены закономерности нелинейно-оптического отклика “накопительного” характера в гибридных ассоциатах КТ с рекомбинационной люминесценцией, обладающих значительной концентрацией локализованных состояний, и молекул органических красителей. Показано, что фотопроцессы, определяющие люминесценцию ассоциатов, также обеспечивают формирование нелинейного отклика.

В заключении сформулированы основные научные результаты.

**Новизна научных положений и результатов.** Новизна научных результатов, отраженная в тринадцати пунктах, формирует фундаментальные основы представлений об элементарных фотопроцессах в коллоидных КТ сульфида серебра, кадмия и цинка-кадмия, имеющих развитую систему локализованных состояний, а также гибридных ассоциатах на их основе с молекулами органических красителей различных классов, склонных к образованию H и J- агрегатов, определяющих как люминесценцию, так и нелинейно-оптический отклик “накопительного” характера. Новым является реализованный в диссертационном исследовании комплексный подход, основанный на использовании методик стационарной и время-разрешенной

спектроскопии, таких как фото- и темостимулированная люминесценция, спектроскопия наведённого поглощения с фемтосекундным разрешением, время-коррелированный счёт фотонов. Наиболее важным результатом является впервые обоснованный перенос возбуждений в гибридных ассоциатах на основе КТ с рекомбинационной люминесценцией, в которых центры люминесценции являются донорами или акцепторами энергии электронного возбуждения.

**Теоретическая и практическая значимость.** Результаты фундаментальных исследований фотопроцессов в коллоидных КТ сульфидов серебра, кадмия и цинка, имеющих развитую систему локализованных состояний, и ассоциатов на их основе с молекулами органических красителей определяют перспективы для: разработки методик управления люминесценцией (квантовый выход, спектры, кинетика затухания) коллоидных КТ и гибридных ассоциатов на их основе, что обеспечит создание новых люминесцентных сенсоров для химических, биомедицинских и других приложений; разработки эффективных низкотоксичных фотосенсибилизаторов синглетного кислорода и систем ИК люминесцентной визуализации биологических тканей в окне их прозрачности; разработки устройств управления интенсивностью и фазой оптического излучения, материалов для пассивных ограничителей мощности оптического излучения, защищающих глаза человека, приборов и систем регистрации оптического излучения, выравнивания интенсивности световых потоков в волоконно-оптических системах передачи и обработки информации и т.п.

**Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации,** обеспечивается корректной постановкой решаемых задач, сопоставлением полученных экспериментальных результатов с данными работ других авторов. Основные результаты диссертации изложены в 37 работах, опубликованных в журналах, входящих в перечень ВАК и индексируемых в базах Scopus и Web of Science. Материалы диссертационной работы апробированы на международных и всероссийских научных конференциях.

Всю совокупность полученных в диссертационном исследовании результатов можно рассматривать как новое научное направление *физики коллоидных рекомбинационных квантовых точек сульфидов металлов и их гибридных ассоциатов с органическими красителями.*

## Вопросы и замечания к диссертационной работе

Изучение диссертации привело к возникновению ряда замечаний:

(1) Досадно видеть в работе высокого уровня отсутствие в обзорной главе диссертации достаточно редких работ по низкотемпературному и микроскопическому исследованию КТ CdSe, синтезированных в жидкокристаллических матрицах, и имеющих в спектрах люминесценции как экситонные, так и рекомбинационные полосы. (см. Klimusheva et al. *Liq. Cryst. Rev.* 3, 28, 2015; Magaryan et al. *J. Lumin.* 169, 799, 2016).

(2) В параграфе 3.2.3 в формуле 3.16 следовало бы внести пояснения к размерностям величин, т.к. неочевидным представляется получение абсолютной величины расстояния между молекулами красителя и КТ из значения концентрации. Также в этом параграфе приводится утверждение, что при замораживании при температуре 80К раствора КТ с молекулами метиленового голубого исключает диффузионный перенос энергии, однако он не исключает перенос энергии между теми частицами, которые оказались стабилизированы в кристаллизовавшемся растворе на расстоянии  $\leq 58$ нм.

(3) В конце параграфа 3.3.1 приводятся данные о 10-ти кратном увеличении интенсивности люминесценции J-агрегатов и 4-х кратном увеличении интенсивности люминесценции КТ CdS. Там же приводится информация о том, что для ассоциатов КТ CdS с метиленовым голубым понижение температуры не приводит к изменению интенсивности в спектрах люминесценции. Однако объяснение такого поведения, приведенное в параграфе, не подкрепляется аналитикой, что выглядит неубедительным.

(4) Как видно из результатов, механизмы переноса заряда чувствительны к концентрации, однако, из текста диссертации не ясно, какое количество молекул метиленового голубого присоединяется к КТ, насколько концентрации красителя далеки от насыщения? Не исследовалась микроскопическая природа локализованных состояний, как формируются отдельные ассоциаты, их морфология (взаимная ориентация молекулы и КТ в ассоциате), как ориентирован дипольный момент.

(5) В работе отсутствует обсуждение роли фононных (локализованных) возбуждений в КТ, отсутствуют ссылки на исследования низкочастотного комбинационного рассеяния света. В частности, интересным представляется вопрос об изменении спектра локализованных фононов в дефектных КТ с преобладанием рекомбинационной люминесценции.

**Заключение по работе.** Отмеченные замечания не снижают общей положительной оценки диссертационной работы. Диссертация Смирнова Михаила Сергеевича «Люминесценция гибридных ассоциатов коллоидных квантовых точек сульфидов металлов с участием локальных уровней дефектов» является законченной научно-квалификационной работой. Автореферат полностью отражает содержание диссертации. Общее впечатление о диссертационной работе М.С. Смирнова положительное, диссертант продемонстрировал глубокое понимание изучаемых процессов. В целом, диссертация М.С. Смирнова является результатом фундаментального научного исследования высокого уровня, и ее можно квалифицировать как научное достижение, внесшее существенный вклад в решение проблем в области современной оптики.

Публикации автора, в том числе статьи в журналах, включенных в Перечень изданий ВАК, полно отражают содержание диссертации. Автореферат соответствует тексту диссертационной работы.

Диссертационная работа «Люминесценция гибридных ассоциатов коллоидных квантовых точек сульфидов металлов с участием локальных уровней дефектов» соответствует всем требованиям ВАК к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук (п. 9, 10, 11, 13, 14 «Положения о порядке присвоения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013 г. (ред. от 11.09.2021)) и специальности 1.3.6 – «Оптика», а ее автор – Смирнов Михаил Сергеевич заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.6 – «Оптика»

Согласен на обработку персональных данных

Официальный оппонент, д. ф.-м. н., доцент, профессор РАН  
главный научный сотрудник, заведующий отделом конденсированных сред  
Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
«Институт спектроскопии Российской академии наук» (ИСАН)

\_\_\_\_\_ А.В. Наумов  
«Подпись и сведения Наумова А.В. заверяю»

\_\_\_\_\_ Р.Р. Кильдиярова  
Ученый секретарь ИСАН, к.ф.-м.н.

Адрес организации: 108840, г. Москва, г. Троицк, ул. Физическая, 5

Тел.: 8 (910) 470-67-03 Электронный адрес: a\_v\_naumov@mail.ru

18.11.2021