

## ОТЗЫВ

официального оппонента

доктора физико-математических наук Слюсаревой Евгении Алексеевны 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

Диссертационная работа Смирнова Михаила Сергеевича «Люминесценция гибридных ассоциатов коллоидных квантовых точек сульфидов металлов с участием локальных уровней дефектов» посвящена изучению закономерностей формирования оптических (главным образом, люминесцентных) свойств коллоидных квантовых точек (КТ) сульфидов металлов (на примере  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ ) и их гибридных ассоциатов с органическими красителями разных классов. Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, списка работ по теме диссертации и списка цитируемой литературы. Во Введении дана общая характеристика работы и проведено обоснование актуальности темы, научной и практической значимости работы, сформулированы основные задачи исследований, защищаемые положения и их новизна, обозначен личный вклад автора, приведены ссылки на печатные работы автора по теме диссертации, описана ее структура. Первые разделы глав 1-3 посвящены литературному обзору рассматриваемых в главах задач. В первой главе рассмотрен размерный эффект в рекомбинационной люминесценции коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  и  $\text{CdS}$  и выполнено обоснование ее механизмов. Во второй главе представлены результаты исследования энергетических свойств локализованных состояний, а также пико- и наносекундной динамики экситона в коллоидных КТ  $\text{CdS}$  и  $\text{Ag}_2\text{S}$  с учётом захвата на локализованные состояния и рекомбинации на центре люминесценции. В третьей главе обсуждаются результаты исследований процессов переноса электронных возбуждений, определяющих люминесцентные свойства гибридных ассоциатов КТ  $\text{CdS}$  и молекул (Н- и J-агрегатов) красителей. Четвертая глава посвящена исследованию фото процессов, определяющих люминесценцию в гибридных ассоциатах КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  и молекулах тионина, метиленового голубого, карбоцианинового красителя и эритрозина. В пятой главе представлены результаты исследований фото процессов в КТ  $\text{CdS}$  и  $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ , легированных ионами европия и марганца и гибридных ассоциатах, построенных на их основе. Завершающая шестая глава посвящена изучению нелинейно-оптического отклика КТ сульфидов серебра, кадмия, цинка и их ассоциатов с тиазиновыми и ксантоновыми красителями под действием наносекундного импульсного излучения. В конце каждой главы приводятся выводы. В Заключении формулируются основные результаты всей диссертационной работы. Следует отметить, что работа хорошо структурирована и аккуратно оформлена.

К основным результатам, характеризующим вклад автора в исследование, можно отнести разработку оригинальных приемов синтеза коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{CdS}$  и  $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$  ассоциированных с молекулами органических красителей, в том числе легированных ионами европия и магния, масштабное изучение механизмов их люминесценции с использованием разрешенных во времени техник абсорбционной и эмиссионной спектроскопии, моделирования кинетики процессов, детализация механизмов переноса возбуждений, включая разработку приемов управления направлением безызлучательного переноса энергии в ассоциатах, изучение нелинейно-оптических эффектов в синтезированных гибридных материалах.

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

Актуальность исследования обусловлена расширением функциональных возможностей полупроводниковых нанокристаллов, демонстрирующих эффект размерного квантования энергетической структуры, за счет дополнительной функционализации молекулами органических красителей с резонансными свойствами. Синергетический эффект от создания ассоциатов позволяет получить новые, не присущие отдельным компонентам оптические свойства, определяющиеся процессами безызлучательного переноса энергии и носителей заряда в двухкомпонентной системе. Эти свойства важны для разработки эффективных фотосенсибилизаторов синглетного кислорода в фотодинамической терапии; фотобактерицидных покрытий; фотокатализаторов; солнечных элементов; низкопороговых ограничителей мощности; высококонтрастных систем люминесцентного мониторинга биообъектов *in vivo*, *in vitro*.

#### **Новизна исследований и научная значимость полученных результатов**

- Разработаны новые оригинальные приемы синтеза коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{CdS}$  и  $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$  с размерно-зависимой рекомбинационной люминесценцией, обеспечивающие возможности для ассоциации с молекулами органических красителей разных классов. запатентованы устройство для синтеза коллоидных полупроводниковых нанокристаллов, способы получения квантовых точек двух типов и наноматериалов для фотосенсибилизации синглетного кислорода.

- Впервые предложен и реализован комплексный подход к исследованию механизмов и стадий фотофизических процессов, определяющих люминесцентные свойства гибридных ассоциатов на основе коллоидных квантовых точек сульфидов серебра, кадмия и цинка, обладающих заметной концентрацией структурных дефектов и молекул красителей.

- Впервые продемонстрирован резонансный безызлучательный перенос в гибридных ассоциатах красителей и коллоидных квантовых точек с непосредственным участием уровней центров рекомбинационной люминесценции в КТ и красителей в обоих направлениях при условии обеспечения резонанса и расстояния между флуорофорами.

- Разработаны оригинальные приемы исследования и установлены новые свойства локализованных состояний в коллоидных квантовых точках CdS и Ag<sub>2</sub>S методами фото- и термостимулированной люминесценции.
- Впервые методом фемтосекундной спектроскопии наведенного поглощения установлен механизм и кинетика распада экситона в коллоидных КТ CdS, обнаружено формирование бесструктурной полосы наведенного поглощения КТ Ag<sub>2</sub>S, обусловленной высокой концентрацией локализованных состояний.
- Впервые люминесцентные свойства гибридных ассоциатов КТ CdS и Ag<sub>2</sub>S с молекулами карбоцианинового красителя DEC описаны в терминах формирования двух разновидностей J-агрегатов красителя.
- Впервые установлено, что люминесценция гибридных ассоциатов КТ CdS, легированных ионами Eu<sup>3+</sup> с молекулами метиленового голубого определяется процессами переноса энергии электронного возбуждения от центра рекомбинационной люминесценции КТ к иону европия и к молекуле красителя от этих центров.
- Впервые установлена связь свойств размерно-зависимой люминесценции и участвующих в них уровней дефектов КТ сульфида серебра и их гибридных ассоциатов с красителями с нелинейным поглощением и рефракцией наносекундных лазерных импульсов с длиной волны 532 нм.

#### **Степень обоснованности научных положений**

Достоверность полученных результатов определяется методической обоснованностью исследований. Использован широкий набор современных взаимодополняющих структурных, морфологических и спектроскопических методов, включая уникальные время-разрешенные и нелинейно-оптические техники. Приведено подробное описание протокола синтеза объектов исследования, экспериментальных установок и методов, результаты сопровождаются данными статистического анализа. Для интерпретации экспериментальных данных использованы адекватные общепринятые физические модели. Научные положения и выводы обоснованы количественной характеристикой соответствующих параметров. Использовано корректное сравнение оригинальных количественных характеристик с опубликованными результатами других авторов. Все вышесказанное говорит о высокой степени воспроизводимости и достоверности результатов, представленных в диссертационной работе Смирнова М.С.

#### **Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации**

Результаты, представленные в диссертации Смирнова М.С. могут быть использованы для создания новых люминесцентных сенсоров для химических, биомедицинских и других применений; разработки эффективных фотосенсибилизаторов синглетного кислорода, систем визуализации тканей в ИК окне прозрачности; разработки систем управления параметрами оптического излучения и ограничителей мощности оптического излучения, приборов и систем



регистрации оптического излучения, в волоконно-оптических системах передачи и обработки информации и др.

**По содержанию диссертации и форме представления результатов имеются следующие замечания и комментарии:**

1. Спектры поглощения метиленового голубого существенно изменяются в зависимости от степени ассоциации с КТ при разных условиях синтеза (Рис 3.6), что является одним из доводов в пользу образования ассоциатов «КТ-краситель». В пользу образования связей между молекулами красителя и интерфейсом КТ говорят также данные ИК- спектроскопии. Однако по этим данным нельзя судить о количестве красителя, оставшегося несвязанным и который находится на нефиксированном расстоянии от КТ. Как наличие «свободного» красителя влияет на результаты, изложенные в главе 3 в терминах статического, динамического тушения, эффективности безызлучательного переноса энергии и соответствующих констант этих процессов? Тот же вопрос можно отнести и к случаям других ассоциатов КТ (напр. молекул тионина и КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , Глава 4).

2. Известно, что  $\text{CdS}$  является эффективным фотокатализатором окислительных процессов, а красители, в частности, метиленовый голубой, объектами, по кинетике обесцвечивания которых судят об эффективности этого процесса. Необратимое фоторазложение красителя можно было бы увидеть, например, по отсутствию воспроизводимости результатов время-разрешенных спадов люминесценции в серии однотипных экспериментов. В диссертационной работе в явном виде не обсуждается возможное влияние фотокаталитического разложения красителя на обсуждаемые эффекты, связанные с переносом энергии. Хотелось бы услышать комментарии по этому вопросу.

3. В диссертационной работе исследованы квантовые точки на основе серы трех химических составов ( $\text{CdS}$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ ), образующие ассоциаты с рядом красителей (метиленовый голубой, тионин, эритрозин и др.), также принадлежащих разным химическим классам. Красители были привлечены к исследованию, главным образом, из-за своих резонансных свойств. Изучение различных сочетаний «КТ-краситель» позволило получить ряд важных научных результатов, которые сформулированы в защищаемых положениях по отношению к конкретной комбинации объектов. Полученные результаты имели бы еще большую ценность, если бы удалось выйти за пределы отдельно взятых примеров «КТ-краситель» и сделать некоторые обобщения на основе анализа всей совокупности полученных результатов.

4. Диссертационная работа содержит минимальное количество опечаток, одной из них является не правильное воспроизведение формулы (3.7) [см. В.М. Агранович, М.Д. Галанин. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах – М.: Наука, 1978].

Перечисленные замечания не носят принципиального характера и не снижают общего положительного впечатления от работы.

**Заключение о соответствии диссертации критериям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней.**

Диссертация обладает внутренним единством, содержит новые научные результаты и положения современной оптики и спектроскопии наноструктур, построенных на основе КТ, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение и свидетельствует о личном вкладе автора диссертации в науку. Основные результаты диссертации полностью отражены в автореферате и 37 научных статей в изданиях, рекомендованных ВАК и индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus. Более двадцати из них опубликованы в журналах Q1/Q2.

Изучение материалов диссертации, автореферата и основных публикаций автора позволяет сделать следующее заключение. Диссертация «Люминесценция гибридных ассоциатов коллоидных квантовых точек сульфидов металлов с участием локальных уровней дефектов» соответствует специальности 1.3.6 и полностью удовлетворяет требованиям пунктов 9–14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» от 24 сентября 2013 года, № 842 (ред. от 11.09.2021). Ее автор, Смирнов Михаил Сергеевич, заслуживает присуждения степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.6 – Оптика.

Диссертационная работа обсуждена на заседании базовой кафедры фотоники и лазерных технологий Института инженерной физики и радиоэлектроники ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет» 7.10.2021, протокол №2.

Согласна на обработку моих персональных данных.

Профессор базовой кафедры фотоники и лазерных технологий  
Федерального государственного автономного  
образовательного учреждения высшего образования  
«Сибирский федеральный университет»,  
доктор физико-математических наук (01.04.05. Оптика),  
доцент

*Слюсарева*

Слюсарева Евгения Алексеевна

660041, г. Красноярск, пр. Свободный, 79,  
Тел.: (391)206-21-07,  
эл. почта: [ESlyusareva@sfu-kras.ru](mailto:ESlyusareva@sfu-kras.ru)  
28.10.2021

Подпись Слюсаревой Е. А. заверяю:

Ученый секретарь Ученого совета ФГАОУ ВО СФУ



*Макарчук*

Макарчук И.Ю.