

Протокол № 5

заседания диссертационного совета 24.2.288.03

от 9.12.2021

Состав диссертационного совета утвержден в количестве 28 человек. Присутствовали на заседании 21 человек.

Председательствующий: заместитель председателя д.ф.-м.н., профессор Фролов Михаил Владимирович

Присутствовали: д.ф.-м.н. Фролов М.В. (1.3.3), д.ф.-м.н. Терехов В.А. (1.3.8), д.ф.-м.н. Овчинников О.В. (1.3.6), д.ф.-м.н. Головинский П.А. (1.3.6), к.ф.-м.н. Голошапов Д.Л. (1.3.8), д.ф.-м.н. Даринский Б.М. (1.3.8), д.ф.-м.н. Домашевская Э.П. (1.3.8), д.ф.-м.н. Дрождин С.Н. (1.3.8), д.ф.-м.н. Кадменский С.Г. (1.3.3), д.ф.-м.н. Копытин И.В. (1.3.3), д.ф.-м.н. Корнев А.С. (1.3.6), д.ф.-м.н. Курганский С.И. (1.3.8), д.ф.-м.н. Латышев А.Н. (1.3.6), д.ф.-м.н. Меремьянин А.В. (1.3.3), д.ф.-м.н. Овсянников В.Д. (1.3.3), д.ф.-м.н. Переселков С.А. (1.3.3), д.ф.-м.н. Попруженко С.В. (1.3.3), д.ф.-м.н. Рябцев С.В. (1.3.8), д.ф.-м.н. Середин П.В. (1.3.6), д.ф.-м.н. Турищев С.Ю. (1.3.8), д.ф.-м.н. Чернов В.Е. (1.3.6)

Повестка дня: Защита Смирнова Михаила Сергеевича «Люминесценция гибридных ассоциатов коллоидных квантовых точек сульфидов металлов с участием локальных уровней дефектов», представленной на соискание учёной степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.6. Оптика.

По рассматриваемой специальности присутствовали 6 докторов наук.

Официальные оппоненты:

Наумов Андрей Витальевич доктор физико-математических наук, доцент, профессор РАН, ФГБУН «Институт спектроскопии Российской академии наук», Отдел спектроскопии конденсированных сред, заведующий;

Слюсарева Евгения Алексеевна, доктор физико-математических наук, доцент, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Сибирский федеральный университет», Институт инженерной физики и радиоэлектроники, базовая кафедра фотоники и лазерных технологий, профессор;

Вайнштейн Илья Александрович, доктор физико-математических наук, профессор, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», главный научный сотрудник.

Ведущая организация:

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)», г. Долгопрудный, Московская область.

Слушали:

Защиту диссертационной работы Смирнова Михаила Сергеевича «Люминесценция гибридных ассоциатов коллоидных квантовых точек сульфидов металлов с участием локальных уровней дефектов», представленной на соискание учёной степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.6. Оптика.

Вопросы по защищаемой диссертации задали:

д.ф.-м.н. Домашевская Э.П., д.ф.-м.н. Терехов В.А., д.ф.-м.н. Овсянников В. Д., д.ф.-м.н. Корнев А.С., д.ф.-м.н. Фролов М.В.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.2.288.03,
созданного на базе Федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего образования «Воронежский
государственный университет» Минобрнауки России по диссертации на
соискание ученой степени доктора наук

Аттестационное дело № _____

Решение диссертационного совета от 9.12.2021 № 5

О присуждении Смирнову Михаилу Сергеевичу, гражданину Российской Федерации ученой степени доктора физико-математических наук.

Диссертация «Люминесценция гибридных ассоциатов коллоидных квантовых точек сульфидов металлов с участием локальных уровней дефектов» по специальности 1.3.6. Оптика принята к защите 2 сентября 2021 года (протокол заседания №2) диссертационным советом 24.2.288.03, созданным на базе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Воронежский государственный университет», Минобрнауки России, 394018, г. Воронеж, Университетская пл. 1, приказ Минобрнауки России №105/нк от 11.04.2012.

Соискатель, Смирнов Михаил Сергеевич, 22 ноября 1980 года рождения работает доцентом кафедры оптики и спектроскопии физического факультета в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Воронежский государственный университет», Минобрнауки России.

В 2002 г. окончил государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Воронежский государственный университет».

Диссертацию на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук «Механизмы люминесценции и безызлучательных процессов в кристаллах галогенидов серебра» защитил в 2005 году в диссертационном совете, созданном на базе Воронежского государственного университета.

В 2014 г. закончил докторантуру федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Воронежский государственный университет».

Диссертация выполнена на кафедре оптики и спектроскопии физического факультета в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Воронежский государственный университет», Минобрнауки России.

Научный консультант – доктор физико-математических наук, профессор Овчинников Олег Владимирович, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет», физический факультет, декан.

Официальные оппоненты:

1. Наумов Андрей Витальевич доктор физико-математических наук, доцент, профессор РАН, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт спектроскопии Российской академии наук» (ИСАН), Отдел спектроскопии конденсированных сред, заведующий;
2. Слюсарева Евгения Алексеевна, доктор физико-математических наук, доцент, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Сибирский федеральный университет», Институт инженерной физики и радиоэлектроники, базовая кафедра фотоники и лазерных технологий, профессор;
3. Вайнштейн Илья Александрович, доктор физико-математических наук, профессор РАН, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», научно-образовательный центр «Наноматериалы и нанотехнологии», главный научный сотрудник
дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)», г. Долгопрудный, Московская область в своем положительном отзыве, подписанном Ивановым Виктором Владимировичем, доктором физико-математических наук, член-корреспондентом РАН, директором Физтех-школы электроники, фотоники и молекулярной физики (ФЭФМ) МФТИ, указала, что диссертационная работа выполнена на высоком уровне и представляет собой законченную научно-квалификационную работу на актуальную тему. Новые научные результаты, полученные соискателем, имеют существенное значение для разработки приёмов управления квантовым выходом люминесценции коллоидных КТ, которые обеспечат создание новых люминесцентных материалов и сенсоров для химических, биомедицинских и других применений, для разработки эффективных низкотоксичных фотосенсибилизаторов синглетного кислорода и систем визуализации тканей в ИК окне прозрачности, для разработки систем управления параметрами оптического излучения и пассивных ограничителей мощности оптического излучения на основе коллоидных КТ для защиты глаз человека, приборов и систем регистрации оптического излучения, выравнивания интенсивности световых потоков в волоконно-оптических системах передачи и обработки информации и т.п. Достоверность результатов обеспечивается корректной постановкой задач исследования, обширным сопоставлением полученных результатов с данными работ других авторов.

По актуальности выполненных исследований, новизне, теоретической и практической значимости полученных результатов диссертационная работа

удовлетворяет требованиям пунктов 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)), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора физико-математических наук 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.

Соискатель имеет 128 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликована 41 работа, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 37 работ (из них 37 индексируемых базами Web of science и Scopus) и 4 патента. Все работы посвящены исследованию фотопроцессов, включая люминесценцию, в коллоидных квантовых точках и гибридных ассоциатов на их основе, определяющихся развитой системой локализованных состояний.

В диссертации Смирнова Михаила Сергеевича отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации.

Авторский вклад составляет 82 %. Общий объем научных изданий составляет 20.68 п.л.

Наиболее значительные работы:

1. Luminescence properties of hydrophilic hybrid associates of colloidal CdS quantum dots and methylene blue / M.S. Smirnov, O.V. Ovchinnikov, T.S. Shatskikh [et al.] // Journal of Luminescence. – 2014. – V. 156. – P. 212-218.

2. Optical limiting, nonlinear refraction and nonlinear absorption of the associates of Cd_{0.5}Zn_{0.5}S quantum dots and dyes / G.S. Boltaev, D.J. Fu, B.R. Sobinov, M.S. Smirnov, O.V. Ovchinnikov, A.I. Zvyagin, R.A. Ganeev // Optics Express. – 2018. – V.26, №11. – P. 13865-13875.

3. Smirnov, M.S. IR luminescence mechanism in colloidal Ag₂S quantum dots / M.S. Smirnov, O.V. Ovchinnikov // Journal of Luminescence. – 2020. – V. 227. – P. 117526-1-8.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы:

1. Горяев Михаил Александрович, доктор технических наук, кафедра физической электроники, ФГБОУ ВО «Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена», профессор.

Отзыв положительный. Отмечается актуальность, научная и практическая значимость работы, апробация работы. Отзыв без замечаний.

2. Каманина Наталия Владимировна, доктор физико-математических наук, отдел «Фотофизика сред с нанобъектами» АО «ГОИ им.С.И. Вавилова», ст.н.с., начальник отдела, профессор.

Отзыв положительный. Отмечается актуальность, научная новизна и практическая значимость. Отзыв без замечаний.

3. Тихомиров Сергей Александрович, доктор физико-математических наук, государственное научное учреждение Институт физики имени Б.И. Степанова Национальной академии наук Беларуси, заместитель академика-секретаря отделения физики, математики и информатики НАН Беларуси, профессор, член-корреспондент.

Отзыв положительный. Отмечается актуальность исследований, научная новизна. Отзыв без замечаний.

4. Кузьмин Владимир Александрович, доктор химических наук, лаборатория процессов фотосенсибилизации, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, профессор.

Отзыв положительный. Отмечается актуальность исследований, научная новизна. Отзыв без замечаний.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их компетенцией по специальности 1.3.6. Оптика, способностью определить научную и практическую ценность диссертации, а также наличием публикаций по теме диссертации в рецензируемых научных журналах.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработан и реализован комплексный подход к исследованию механизмов и стадий фотофизических процессов, определяющих люминесценцию гибридных ассоциатов на основе коллоидных квантовых точек сульфидов серебра, кадмия и цинка, обладающих значительной концентрацией структурных дефектов и молекул красителей, основанный на использовании методик стационарной и время-разрешенной спектроскопии, включая фото- и темостимулированную люминесценцию;

показано, что для коллоидных квантовых точек Ag_2S и CdS , стабилизированных желатиной и TGA, люминесценция возникает в результате рекомбинации электронов и дырок на структурных дефектах. При этом свечение квантовых точек CdS определяется рекомбинацией локализованного электрона и локализованной дырки на донорно-акцепторных парах, а квантовых точек Ag_2S – локализованного электрона на центре свечения с дыркой;

установлены: 1) распад экситона в коллоидных КТ CdS обусловлен быстрым захватом дырок на акцептор центра люминесценции за доли пикосекунд, что обеспечивает тушение экситонного свечения и доминирование рекомбинационной люминесценции, имеющей неэкспоненциальную кинетику, определяющуюся донорно-акцепторным механизмом свечения и распределением скоростей рекомбинации носителей заряда в КТ по ансамблю; 2) локализованные состояния в пределах эффективной запрещенной зоны коллоидных КТ сульфидов серебра и кадмия зафиксированные методами

термо- и фотостимулированной люминесценции; 3) связь параметров размерно-зависимой рекомбинационной люминесценции и участвующих в них уровней дефектов квантовых точек сульфида серебра и их гибридных ассоциатов с красителями метиленовым голубым, тионином и эритразином с нелинейным поглощением и рефракцией наносекундных импульсов второй гармоники YAG:Nd лазера;

доказано, что процесс резонансного безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения происходит как от центра рекомбинационной люминесценции квантовых точек сульфидов серебра, кадмия к молекулам и J-(H) агрегатам органических красителей, так и обратно;

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что **разработан** новый подход к исследованию механизмов рекомбинационной люминесценции в коллоидных квантовых точках сульфидов серебра, кадмия, основанный на анализе величины размерного эффекта в спектрах поглощения, люминесценции и время-разрешённой люминесценции;

обоснована концепция резонансного безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения в гибридных ассоциатах на основе квантовых точек нестехиометрических соединений, в котором непосредственно участвуют центры рекомбинационной люминесценции, а также редкоземельные ионы и молекулы (агрегаты) органических красителей;

установлено, что формирование нелинейного поглощения и рефракции в квантовых точках и их гибридных ассоциатах с молекулами красителей определяются процессами захвата и рекомбинации носителей заряда на локальных уровнях структурных дефектов.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

показана возможность управления параметрами люминесценции (спектральный состав, время затухания люминесценции) коллоидных квантовых точек на основе сульфидов серебра, кадмия и цинка, обладающих заметной степенью нестехиометрии, за счет формирования оболочек из SiO₂ и ZnS, заменой типа органического лиганда, а также за счет сопряжения с молекулами и агрегатами органических красителей;

разработан подход к исследованию механизмов люминесценции в коллоидных квантовых точках сульфидов серебра и кадмия. Он может быть использован для установления детальных схем излучательной рекомбинации квантовых точек других соединений;

доказан безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения в гибридных ассоциатах на основе квантовых точек с рекомбинационной люминесценции и молекул органических красителей. Он является основой для разработки высококонтрастных люминесцентных маркеров различного назначения;

установлено, что процессы нелинейного поглощения и рефракции лазерных наносекундных импульсов второй гармоники Nd:YAG лазера (532 нм) могут быть положены в основу для создания устройств управления интенсивностью и фазой излучения.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

достоверность результатов диссертационной работы обеспечена использованием физических методов и экспериментального оборудования для исследования фотофизических процессов, определяющих размерно-зависимую люминесценцию и нелинейно-оптический отклик коллоидных квантовых точек и гибридных ассоциатов с молекулами органических красителей, включая методики стационарной УФ и видимой спектроскопии, люминесценции, ИК спектроскопии, время-разрешённых методик – время-коррелированного счёта фотонов (кинетика люминесценции) и спектроскопии наведённого поглощения с фемтосекундным разрешением, а также методики z-сканирования, непротиворечивостью сделанных выводов и заключений основным принципам современной оптической спектроскопии наноструктур, а также согласием некоторых данных с известными опубликованными результатами. Надёжность и обоснованность научных положений, выносимых на защиту, подтверждены независимыми экспертными оценками рецензентов научных журналов, в которых опубликованы статьи, содержащие основные результаты диссертации. Апробация диссертационной работы выполнена на международных и всероссийских научных конференциях.

Личный вклад соискателя состоит в постановке цели и задач диссертации. Постановка экспериментов, их реализация осуществлялась автором лично, либо под его руководством. Стратегия и результаты диссертации неоднократно обсуждались с научным консультантом доктором физико-математических наук, профессором Овчинниковым Олегом Владимировичем. Все включенные в диссертацию данные получены лично автором или при его непосредственном участии. Автором осуществлено обоснование выбора методов исследования и проведены экспериментальные исследования, анализ и интерпретация полученных результатов. Сформулированы основные выводы и научные положения, выносимые на защиту.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания:

1. Что собой представляет квантовая точка, почему в работе используется термин “квантовая точка” и не используете термин “нанокристалл”?

Соискатель Смирнов М.С. согласился, что термин “квантовая точка” не является устоявшимся окончательно. Под полупроводниковыми квантовыми точками понимают нанокристаллы размером порядка боровского радиуса экситона Ванье-Мотта в соответствующем материале, что определяет

зависимые от размера: энергетическую структуру, спектры поглощения и люминесценции. При этом для коллоидных квантовых точек перечисленные параметры также определяются используемым органическим лигандом, т.е. коллоидные квантовые точки это нанокристалл вместе с органическим лигандом. В свою очередь термин “нанокристалл” более общий и подразумевает размер от одного до ста нанометров и не определяет размерно-зависимые оптические свойства.

На заседании 09.12.2021 г. диссертационный совет принял решение: за разработку теоретических положений, совокупность которых можно классифицировать как **решение научной проблемы** управления люминесценцией, нелинейным поглощением и рефракцией лазерных импульсов в полупроводниковых коллоидных квантовых точках с развитой структурой дефектов и связанных с ними локализованных состояний и построенных на их основе гибридных ассоциатах с органическими красителями разных классов, образующих Н- и J-агрегаты, имеющей важное практическое значение для развития новых технологий фотоники, присудить Смирнову М.С. ученую степень доктора физико-математических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 21 человека, из них 6 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 28 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за – 21, против – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Заместитель председателя
диссертационного совета



Фролов Михаил Владимирович

Ученый секретарь
диссертационного совета



Голощاپов Дмитрий Леонидович

9 декабря 2021 г.