

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

доктора химических наук Маньшиной Алины Анвяровны на диссертационную работу Ромшина Алексея Максимовича «Термометрия на основе люминесцентных центров "кремний-вакансия" в наноалмазах», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.19. Лазерная физика

Актуальность избранной темы

Диссертационная работа Ромшина А.М направлена на развитие методов субмикронного температурного зондирования, востребованных в биомедицине, биофизике и микроэлектронике, где требуется высокая пространственная разрешающая способность и термочувствительность. На основе оптического метода детектирования локальных температурных полей предложен новый подход, использующий наноалмазы с люминесцирующими центрами "кремний-вакансия" (SiV-центры). Установлена зависимость температурной чувствительности люминесценции SiV-центров от метода синтеза алмазных частиц, а также выявлены оптимальные условия получения наночастиц с минимальной шириной спектральной линии. Разработан и апробирован метод исследования динамики тепловых процессов в наноразмерных системах с использованием одиночных алмазных частиц, обладающих одновременно термометрическими и нагревательными функциями. Продемонстрирована возможность картирования температурных градиентов в водной среде и измерения локальных изменений температуры вблизи биологических объектов субмикронного размера.

Практическая значимость работы заключается в расширении возможностей бесконтактного измерения температуры на наноуровне и исследовании динамики тепловых процессов с высоким пространственным разрешением. Также безусловную ценность имеют результаты по изучению теплопродукции значимых реальных биологических образцов – митохондрий, изолированных из мозга мышей, что однозначно свидетельствует о высоком потенциале SiV наноалмазов для проведения значимых научных исследований в области биологии и медицины.

Содержание работы

Работа изложена на 128 страницах и состоит из введения, 4 глав, заключения и списка литературы, включающего 132 источника. Диссертационная работа иллюстрирована 46 рисунками.

Во введении к диссертационной работе описывается общее состояние исследований в области люминесцентной нанотермометрии и актуальность данных исследований. Рассматриваются методы измерения температуры на субмикронном уровне, их преимущества и ограничения. Обосновывается выбор алмазных наночастиц с SiV-центрами в качестве перспективной платформы для высокоточных температурных измерений. Несмотря на наличие различных люминесцентных термометров, использование алмазных частиц с SiV-центрами наиболее перспективно ввиду их выдающихся оптических свойств, стабильности и устойчивости к нетемпературным параметрам внешней среды.

В основной части научно-исследовательской работы изложены ключевые результаты исследования. В работе установлены особенности температурной чувствительности люминесценции SiV-центров в алмазных наночастицах различного происхождения, выявлена зависимость чувствительности от способа синтеза. Наибольшие характеристики продемонстрировали частицы, синтезированные HPHT-методом из адамантана, для которых зафиксирована рекордно узкая ширина линии люминесценции одиночного центра (94 МГц) при криогенных температурах. Проведено исследование термических характеристик алмазных частиц и уровня шумов алмазных термометров различного размера. Разработан метод картирования температурных профилей в водной среде с использованием одиночных алмазных термометров; достигнута способность воспроизводить температурные градиенты до 40 °С/мкм. Изучена динамика тепловых процессов в алмазных частицах различных размеров, выявлена квадратичная зависимость времени установления температуры от размера. Создан и апробирован прототип устройства для локальных температурных измерений вблизи субмикронных объектов, подтверждена его эффективность на примере измерения теплопродукции митохондрий.

Научная новизна работы заключается в установлении зависимости температурной чувствительности люминесценции центров кремний-вакансия в алмазных наночастицах от метода их синтеза, разработке метода исследования пространственно-временных характеристик тепловых процессов с использованием одиночных алмазных частиц, совмещающих функции термометра и нагревателя, а также в экспериментальной реализации метода локальных температурных измерений вблизи субмикронных биологических объектов.

Достоверность основных результатов диссертационной работы подтверждается корректным выбором методов исследования, применением обоснованных физических моделей и использованием правомерных приближений. Полученные результаты прошли апробацию в ходе публикаций в 8 статьях в рецензируемых научных журналах, включая издания первого квартиля, входящих в перечень ВАК, а также представлены в 8 докладах на всероссийских и международных научных конференциях.

Замечания:

К диссертационной работе имеется ряд замечаний:

1. Формулировка цели работы кажется не совсем корректной в части «разработка нового оптического метода детектирования локальных температурных полей». По сути, в работе используется классический оптический метод, использующий чувствительность спектрального положения полос люминесценции к температуре. Целью работы, по всей вероятности, все же было изучение перспективности наноалмазов с центрами кремний-вакансия в качестве температурных сенсоров. Либо возможна иная формулировка.
2. В главе 1 представлены принципы оптической термометрии на основе различных типов объектов и перечислены особенности температурных сенсоров на их основе.

Обобщающий анализ ключевых характеристик различных температурных сенсоров подчеркнул бы актуальность обсуждаемых в диссертации вопросов.

Также раздел, обсуждающий наноалмазы и их применение в нанотермометрии, смотрелся бы более интересно, если бы был проведен внимательный сравнительный анализ «термометрических характеристик» наноалмазов с различными типами дефектов (N-V, Si-V, Ge-V). Есть ощущение, что такое сравнение еще больше подчеркнуло бы значимость представляемых в работе результатов.

3. На стр. 60 представлено описание объектов исследования и, в частности «НРНТ-частицы, синтезированные (а) в смеси адамантана ($C_{10}H_{16}$) и детонационных наноалмазов при давлении ~ 7.5 ГПа, температурах 1500-1600 °С и временной выдержке 20 с, и (б) чисто из адамантана при температурах 1600-1700 °С и давлении 8 ГПа.». Далее по тексту диссертации, где обсуждаются НРНТ алмазы, в большей части случаев непонятно о каком подвиде алмазов НРНТ идет речь.

4. Заключение о моно- /поли-кристалличности образцов наноалмазов требует все-таки проведения исследований методами рентгеноструктурного/рентгенофазового анализа, либо дифракции электронов. Визуальная оценка на основе изображений частиц не может быть основанием для выводов о кристалличности: «РЭМ-изображения исследуемых частиц приведены на рис. 2.1. Видно, что частица, полученная методом НРНТ (рис. 2.3а), обладает ярко выраженной сингулярной огранкой и является монокристаллом. В то же время частицы, полученные методами CVD и (НРНТ+CVD) (рис. 2.3б,в), имеют поликристаллическую структуру, причем для частиц, полученных методом CVD, она выражена более ярко».

Кроме того, рентгенофазовый анализ позволил бы сделать выводы о размерах областей когерентного рассеяния исследуемых образцов, и, возможно предоставил дополнительную информацию о роли структурных особенностей наноалмазов при их использовании в качестве нагревателя/температурного сенсора. Так на стр 97 указано, что «аморфный углерод при получении (НРНТ+CVD)-частиц локализуется между алмазных зерен, характерный размер которых составляет 30-100 нм». Как была получена информация о размере зерен?

5. В главе 4 представлены интересные результаты по изучению теплопродукции митохондрий, изолированных из мозга мышей, зафиксированы выраженные тепловые всплески митохондрий, изучена кинетика этих процессов, однако отсутствует информация о типе наноалмазов, использованных для этих исследований.

6. Есть погрешности в оформлении, неудачные формулировки, опечатки – отсутствует рисунок 1.21е хотя ссылка на него есть; криогенные методы анализа; низкое структурное качество поликристаллических частиц и т.п.

Сделанные замечания, носящие частично рекомендательный характер, не влияют на общую положительную оценку диссертации. Все выносимые на защиту результаты являются новыми, обоснованными и значимыми. Материалы исследования полностью отражены в опубликованных научных работах.

Автореферат соответствует установленным требованиям и полно отражает основные результаты и выводы диссертации.

Заключение

Диссертационная работа Ромшина Алексея Максимовича «Термометрия на основе люминесцентных центров "кремний-вакансия" в наноалмазах» является законченной научно-квалифицированной работой, которая выполнена на хорошем научном и инженерном уровне и соответствует всем требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук в соответствии с действующим «Положением о присуждении ученых степеней», утвержденном постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (редакция от 16 октября 2024 г.)

Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.3.19. Лазерная физика по физико-математическим наукам. Считаю, что автор диссертации Ромшин Алексей Максимович заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.19. Лазерная физика.

Официальный оппонент:

профессор кафедры лазерной химии и лазерного материаловедения Института химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования Санкт-Петербургского государственного университета -доктор химических наук по специальности 02.00.21 «Химия твердого тела», кандидат физико-математических наук по специальности 01.04.21 «Лазерная физика»

Адрес места работы: 198504, Санкт-Петербург, Петергоф, Университетский проспект, дом 26. Институт химии СПбГУ

Контактные данные:

Тел.: +79219346566

E-mail: a.manshina@spbu.ru

Маньшина Алина Анвяровна

13 мая 2025 г.

Согласна на обработку персональных данных

Маньшина Алина Анвяровна

13 мая 2025 г.

Подпись Маньшиной Алины Анвяровны заверяю,

13 мая 2025 г.