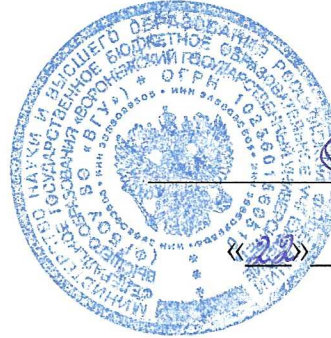


УТВЕРЖДАЮ

Проректор по науке, инновациям и цифровизации
Федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего образования
«Воронежский государственный университет»,
доктор хим. наук, доцент О. А. Козадеров




«22» ноября 2021 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Колымагина Данилы Анатольевича
«Оптические и морфологические свойства микроструктур,
полученных методом DLW-STED-фотолитографии», представленную
на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук
по специальности 1.3.6 - оптика

Актуальность темы диссертации связана с развитием физических основ создания новых методов фотолитографии трехмерных микроструктур, а также комплексного исследования их оптических и морфологических свойств. Данные структуры являются основой большого числа различных пассивных и активных элементов фотоники, в том числе интегрированных на фотонных интегральных схемах (ФИС, англ.PIC). Использование вместо планарных структур 3D микро- и наноструктур, интегрированных в архитектуру ФИС, позволяет соединять фотонные устройства, полученные с помощью разных технологий. Так, фотонные межсоединения являются одним из возможных решений научной задачи интеграции источников одиночных фотонов в ФИС. В качестве одного из наиболее перспективных методов аддитивной технологии для создания 3D-микроструктур и элементов ФИС в диссертации рассмотрен метод DLW-STED-фотолитографии (Direct Laser Writing), совмещённый с методикой гашения возбуждения

вынужденным излучением (STimulated Emission Depletion). Применение метода DLW-STED-фотографии позволяет получить субдифракционное разрешение для создаваемых структур. Основная научная проблема, возникающая на пути применения DLW-STED-фотографии, связана с прогнозированием конечных параметров оптически активных элементов, получаемых этим методом в результате реакции фотополимеризации. В частности, достижение меньших значений объемного элемента в экспериментах по DLW-STED-фотографии с наиболее распространенными фотокомпозициями часто осложнено возникающими в них нелинейностями высших порядков под действием лазерного излучения. Таким образом, исследование закономерностей фотополимеризации и формирования структур с субдифракционными размерными характеристиками представляются крайне актуальными, имеющими непосредственную практическую ценность для создания полимерных и металл-органических структур для фотоники. Фундаментальные результаты исследований новых светочувствительных композиций в процессе воздействия на них сфокусированного фемтосекундного лазерного излучения представляют интерес для разработки адекватных эксперименту моделей протекающих в них физико-химических процессов, включая фотохимические реакции.

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы.

Во **Введении** сформулирована цель, обоснована актуальность работы, проанализирована научная новизна исследования, показана теоретическая и практическая значимость полученных результатов, сформулированы защищаемые положения, обоснована достоверность результатов.

В **первой главе** представлен обзор современной литературы, посвященной методу DLW-фотографии; основных свойств совместимых с данным методом фоточувствительных композиций; стратегии получения функциональных микроструктур с помощью данного метода; а также методов улучшения пространственного разрешения литографии при создании структур с помощью использования дополнительного лазерного излучения DLW-STED-фотографии. Выявлены преимущества метода DLW-STED-фотографии в качестве аддитивного метода изготовления полимерных фотонных микроструктур, а также выявлены актуальные направления применения метода DLW-STED-фотографии и его физические ограничения.

Во **второй главе** дано полное описание экспериментальных методик и оборудования, использованных в работе, в том числе приведено достаточное описание схемы уникальной установки для DLW-STED-фотолитографии. Проведено комплексное исследование оптических и морфологических свойств микроструктур, полученных методами DLW-фотолитографии и DLW-STED-фотолитографии с применением фотокомпозиции на основе кумаринового красителя 7-диэтиламино-3-фенилкумарина (DETC). В данной главе представлен важный фундаментальный результат, связанный с разработкой автором диссертации модели взаимодействия фемтосекундного лазерного излучения и светочувствительной композиции, обеспечивающей взаимосвязь размера объемного элемента и параметров DLW-фотолитографии.

В **третьей главе** приведены экспериментальные результаты исследования свойств новых светочувствительных композиций на основе кумариновых, имидазолсодержащих, (мет)акрилатсодержащих, а также 2-изопропилтиоксантон содержащих фотоинициаторов при DLW-STED-фотолитографии. Особый интерес представляют закономерности STED-DLW-фотолитографии с использованием гибридной акрилатсодержащей фотокомпозиции с добавлением кумаринового красителя и органической серебряной соли. В процессе печати происходят два конкурирующих процесса, один из которых обеспечивает фотополимеризацию, а другой одновременно дает формирование плазмонных наночастиц за счет фотовосстановления серебра. Исследовано влияние плотности мощности излучения на процесс фотовосстановления серебряных наночастиц в гибридной металл-органической фотокомпозиции. Изучены люминесцентные свойства металл-органических наноструктур. Для новых (мет)акрилатсодержащих композиций были получены элементы с размерами меньше 80 нм при использовании фемтосекундного излучения на длине волны 780 нм. Наименьшая толщина достигала значения 45 нм.

Четвертая глава посвящена изучению оптических и морфологических свойств фотонных структур. Приведены результаты исследования плазмонных структур, полученных с помощью метода DLW-STED-фотолитографии. Описаны способы создания микролинз для электромагнитного излучения видимого спектрального диапазона, а также представлены их морфологические и оптические свойства. На основе проведенных исследований отработана методика создания микролинз и реализовано оригинальное устройство для модификации волнового фронта и

эффективного ввода излучения в оптоволоконно, состоящее из прецизионно совмещенных полимерной микролинзы и микрофиксатора для оптоволоконна. Исследовано пропускание ИК излучения созданных полимерных фотонных межсоединений. В исследовании была проведена оптимизация формы, что позволило получить потери света в волноводе менее 5 дБ на длине волны 1550 нм.

В заключении приводятся основные выводы, отражающие результаты проведенных исследований.

Научная новизна результатов диссертации.

1. Разработана модель взаимодействия фемтосекундного лазерного излучения и светочувствительной композиции для определения зависимости размера линейного элемента от параметров литографии, базирующаяся на приближении малости скорости диффузии, сгенерированных лазерным излучением радикалов по отношению к скорости полимеризации экспонированного объема. Установлены зависимости линейных размеров элемента от параметров DLW-фотолитографии и DLW-STED-фотолитографии.
2. Установлены закономерности формирования наночастиц серебра в процессе DLW-STED-фотолитографии при использовании фотоувствительной композиции, содержащей соль AgCF_3COO и фотоинициатор DETC.
3. Показано, что с увеличением плотности мощности фемтосекундного лазерного излучения в процессе литографии наблюдается уменьшение времени спонтанного излучения объемных элементов.
4. Установлено, что новые имидазолсодержащие и (мет)акрилатсодержащие фотокомпозиции, используемые в процессе DLW-фотолитографии, позволяют создать элементы с линейными размерами менее $\lambda/10$ при литографии фемтосекундным излучением с длиной волны 780 нм.
5. Методом DLW-STED-фотолитографии впервые получены фотонные структуры для микролинз, работающих в ИК, видимом и рентгеновском диапазонах, подходящие для эффективного ввода излучения в оптоволоконный волновод и 3D-соединений в фотонных интегральных схемах с оптическими потерями менее 5 дБ на длине волны $\lambda = 1550$ нм.

Обоснованность и достоверность полученных в диссертационной работе результатов обеспечивается использованием современного экспериментального оборудования и современных обоснованных методов исследования, корректной постановкой цели и задач диссертационной

работы. Также достоверность результатов обеспечивается хорошим соответствием между экспериментальными и теоретическими данными. Основные результаты диссертации изложены в печатных работах, опубликованных в журналах, входящих в перечень ВАК и индексируемых в базах Web of Science и Scopus. Апробация диссертационной работы выполнена на международных и всероссийских научных конференциях.

Практическая ценность и значимость работы.

Результаты по исследованию микроструктур, полученных методом DLW-STED-фотографии, могут служить основой для создания трехмерных функциональных элементов ИК фотоники, в том числе интегрированных в ФИС. Исследование механизмов DLW-STED-фотографии имеет важное значение для развития аддитивных технологий создания элементов фотонных интегральных схем, гибридных фотонных структур сложной архитектуры, включающих как планарные волноводы, так и полимерные 3D-структуры, а также при создании высокочувствительных ИК детекторов. Создаваемые методом DLW-STED-фотографии и изучаемые в диссертационной работе фотонные структуры сложной архитектуры представляются перспективными для практического использования при разработке оптических и квантовых приборов на основе полимерных фотонных элементов. Полученные фундаментальные и прикладные результаты могут быть использованы в различных организациях и институтах: Российский исследовательский центр Samsung, ФГБОУ ВО «Московский педагогический государственный университет», ООО НТО «ИРЭ-Полюс», ФГОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова», ФГБУН Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, ФГАОУ ВО «Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)», ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский университет ИТМО», ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет».

Однако работа не лишена недостатков. Можно выделить следующие **замечания:**

1. Автору диссертации следовало бы отдельно выделить как важный фундаментальный результат разработку модели фотополимеризации, позволяющей рассчитывать зависимости линейных размеров элемента от параметров фотографии.
2. Обнаруженное в работе уменьшение до 0.1 нс времени жизни светоизлучающих фотокомпозиций, содержащих краситель DETC и

наночастицы серебра, усиливающееся с увеличением концентрации фотовостановленных наночастиц серебра, отнесено к двухфотонно-возбуждаемой люминесценции последних. Однако характерные времена излучательного распада локализованного плазмона составляют десятки и сотни фемтосекунд. Неясно также, почему не удалось спектрально разделить свечение красителя и наночастиц серебра.

3. Из текста диссертации не вполне ясно, на каких работах базируется интерпретация экспериментальных спектров ИК-отражения, пропускания и поглощения массивов синтезированных V-образных структур. В работе отсутствуют необходимые ссылки на результаты исследований в этом направлении.

4. В главах 3 и 4 не указан тип реакции полимеризации, по которому реализуется DLW-STED-фотолитография.

5. Для заметной доли рисунков используются англоязычные подписи, например, рис. 2, рис. 6, рис. 16, рис.22 и рис.42.

6. Присутствуют технические ошибки, связанные с перекрестными ссылками. Например, стр. 85 рядом со ссылкой на рисунок вставлен рисунок.

7. В тексте диссертации присутствуют опечатки, пунктуационные ошибки и неудачные формулировки. Например, “АСМ изображение массива линий с варьированием скорости линейных элементов”.

Сделанные замечания не носят принципиальный характер и не снижают научной ценности представленной работы. Сделанные в работе выводы полностью соответствуют её целям и положениям, выносимым на защиту. Автореферат диссертации правильно и полно отражает её основное содержание, научную новизну, выводы и положения, выносимые на защиту.

Основные материалы диссертации в полной мере опубликованы и представлены в 12 научных статьях автора, опубликованных в журналах, индексируемых базами данных Web of Science и Scopus, входящих в список изданий, рекомендованных ВАК для публикации материалов кандидатских и докторских диссертаций. Среди указанных работ 3 статьи опубликованы в журналах из 1-го квартиля (Q1).

Диссертация Колымагина Даниила Анатольевича «Оптические и морфологические свойства микроструктур, полученных методом DLW-STED-фотолитографии» представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, удовлетворяющую всем требованиям «Положения о присуждении учёных степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г.

№ 842, в части, касающейся диссертаций на соискание учёной степени кандидата наук, а ее автор заслуживает присуждения учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.6 - оптика.

Доклад по материалам диссертации Колымагина Данилы Анатольевича «Оптические и морфологические свойства микроструктур, полученных методом DLW-STED-фотолитографии» и настоящий отзыв заслушаны на семинаре кафедры оптики и спектроскопии 16 ноября 2021 г. Отзыв составлен доктором физико-математических наук, профессором, заведующим кафедрой оптики и спектроскопии Овчинниковым Олегом Владимировичем.

Отзыв утвержден на заседании кафедры оптики и спектроскопии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Воронежский государственный университет» (ФГБОУ ВО «ВГУ») от 18 ноября 2021 г., протокол № 3.

Отзыв составил:

доктор физ.-мат. наук, профессор
заведующий кафедрой оптики и
спектроскопии Федерального
государственного бюджетного
образовательного учреждения
высшего образования
«Воронежский государственный
университет»
394018, Россия, г. Воронеж,
Университетская площадь, 1
Телефон: +7(473) 220-87-80,
e-mail: Ovchinnikov@phys.vsu.ru

Овчинников Олег
Владимирович



Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Воронежский государственный университет»
(ФГБОУ ВО «ВГУ»),
394018, Россия, г. Воронеж, Университетская площадь, 1
Тел.: +7 (473) 220-75-21, e-mail: office@main.vsu.ru

Список основных научных публикаций сотрудников ведущей организации ВГУ по теме диссертации Колымагина Даниила Анатольевича «Оптические и морфологические свойства микроструктур, полученных методом DLW-STED-фотолитографии» на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.6 - оптика, в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет:

1. Zvyagin A. I. et al. Nonlinear optical properties of associates of erythrosine molecules and gold nanoparticles // *Materials Research Express*. – 2019. – Т. 6. – №. 11. – С. 1150c8.
2. Ganeev R. A. et al. Peculiarities of the nonlinear optical absorption of Methylene blue and Thionine in different solvents // *Dyes Pigments*. – 2018. – Т. 149. – С. 236-241.
3. Zvyagin A. I. et al. Demonstration of variation of the nonlinear optical absorption of non-spherical silver nanoparticles // *Optik*. – 2018. – Т. 175. – С. 93-98.
4. Смирнов, М.С. Спектральные и кинетические особенности безызлучательного переноса энергии в гибридных ассоциатах коллоидных квантовых точек и органических красителей // *Оптика и спектроскопия*. – 2017. – Т. 123, №5. – С.704-716.
5. Smirnov, M.S. IR luminescence mechanism in colloidal Ag₂S quantum dots // *Journal of Luminescence*. – 2020. – V. 227. – P. 117526-1-8.
6. M.S. Smirnov, O.V. Buganov, S.A. Tikhomirov, O.V. Ovchinnikov. Photoexcitation dynamics in hybrid associates of methylene blue with Ag₂S quantum dots // *Journal of Luminescence*. – 2021. – V. 232. – P. 117794-1-8.
7. G.S. Boltaev, B. Sobirov, S. Reyimbaev, H. Sherniyozov, T. Usmanov, M.S. Smirnov, et al. Nonlinear optical characterization of colloidal solutions containing dye and Ag₂S quantum dot associates // *Applied Physics A*. – 2016. V.122 – P. 999.
8. T.S. Kondratenko, A.I. Zvyagin, M.S. Smirnov, I.G. Grevtseva, A.S. Perepelitsa, O.V. Ovchinnikov. Luminescence and nonlinear optical properties of colloidal Ag₂S quantum dots // *Journal of Luminescence*. – 2019. – V. 208. – P. 193-200.
9. T.S. Kondratenko, M.S. Smirnov, O.V. Ovchinnikov, A.I. Zvyagin, R.A. Ganeev, I.G. Grevtseva. Nonlinear optical properties of hybrid associates of Ag₂S quantum dots with erythrosine molecules // *Optik*. – 2020. – V. 200. – P. 163391-1-7.
10. Т.С. Кондратенко, О.В. Овчинников, И.Г. Гревцева, М.С. Смирнов Органо-неорганические наноструктуры для люминесцентной индикации в ближней ИК-области. // *Письма в журнал технической физики*. – 2016. – Т. 42, № 7. – С. 59-65.