

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Грициенко Александра Владимировича «Фотодинамика люминесценции гибридных наноструктур с твердотельными источниками света», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.6 – Оптика

В последние два десятилетия активное развитие получили исследования люминесценции различных наноструктур. Большое внимание уделяется выяснению закономерностей возникновения фотолюминесценции полупроводниковых коллоидных нанокристаллов разной формы, центров окраски в наноразмерной фазе, таких как наноалмазы, нитрид бора и пр., а также принципов управления ее параметрами. Одним из активно развивающихся направлений применения уникальных люминесцентных свойств подобного рода нанообъектов являются технологии, основанные на создании твердотельных источников одиночных фотонов. Возможность создания источников одиночных фотонов с определенной статистикой, обладающих достаточным быстродействием и квантовым выходом излучения, работающих при комнатных температурах, крайне важно для развития передовых технологий в области квантовой коммуникации, криптографии и линейно-оптических вычислений. Особое значение имеют также исследования, направленные на разработку перспективных элементов, которые можно использовать в оптической наноскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния. Исследуемые наноразмерные излучатели и оптические наноантенны, безусловно, относятся к таким системам и являются предметом активных исследований. Поэтому диссертационная работа А.В. Грициенко, посвященная экспериментальному исследованию люминесценции одиночных нанообъектов, таких как полупроводниковые нанокристаллы, центры окраски в наноалмазах, а также люминесцентные центры в гексагональном нитриде бора, особенно расположенных вблизи металлических и диэлектрических частиц на поверхности металла и внутри металлических наноглублений, является **актуальной**, представляющей как фундаментальный, так и практический интерес.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы из 290 наименований, включает 59 рисунков и 4 таблицы. Объем диссертации составляет 150 страниц.

Во **Введении** раскрывается актуальность выбранной темы, перечислены цели и задачи работы, а также научная новизна и практическая значимость, сформулированы защищаемые положения, личный вклад автора и сведения об апробации работы.

Первая глава является литературным обзором и включает подробную информацию о современных достижениях в области разработки и создания источников одиночных фотонов. Рассмотрены системы на основе органических молекул, полупроводниковых наноструктур, включая квантовые точки, центры окраски в алмазах. Перечисляются основные свойства и физические модели для описания таких излучателей. Обращено внимание на то, что проблема недостаточной для практических приложений, в том числе для генерации фотонов в квантовых коммуникациях, скорости испускания фотонов существующими источниками сохраняется не решенной окончательно. Обсуждаются возможности наноантенн, построенных на основе металлических или диэлектрических наночастиц для увеличения эффективности вывода излучения, а также скорости спонтанной эмиссии источников одиночных фотонов. Сделано заключение о том, что наиболее эффективны в таких случаях наночастицы на металле. Отмечается, что фиксация излучателей в зазоре данных наноантенн позволяет увеличить за счет эффекта Перселла частоту испускания фотонов до 10^{11} с⁻¹. Тем не менее, создание таких в

наноантенн в больших масштабах с интегрированными излучателями является до конца нерешенной задачей. Помимо этого, уделяется значительное внимание вопросам моделирования физических процессов, возникающих между излучателем и резонатором, и проявляющихся в виде эффектов Перселла, Фано и Раби.

Вторая глава посвящена экспериментальным методикам, используемым автором в своей работе. Приводится описание сканирующего конфокального микроскопа, различных экспериментальных люминесцентных методик и измерений на основе коррелированного счета одиночных фотонов. Помимо этого, приводится описание методов компьютерного моделирования для оценки резонансных свойств наноантенн.

В третьей главе представлены результаты экспериментального исследования люминесцентных свойств, а также статистических свойств излучения одиночных полупроводниковых коллоидных нанокристаллов, оптически активных одиночных NV- и SiV-центров окраски в синтетических наноалмазах. Методами фотонной корреляционной спектроскопии и конфокальной микроскопии изучена возможность создания на основе коллоидных core/shell квантовых точек CdSe/CdS/ZnS размером 8-10 нм, нанесенных на стекло, источников одиночных фотонов и получен положительный ответ на поставленный вопрос. Получены спектральные зависимости излучения одиночных излучателей, кривые затухания их люминесценции, автокорреляционные функции второго порядка от мощности возбуждения для центров окраски NV- и SiV- в наноалмазах, а также люминесцентные центры в гексагональном нитриде бора. Результаты измерений автокорреляционных функций интенсивности второго порядка показали, что такие излучатели могут являться источниками одиночных фотонов, работающих при комнатных температурах. Было экспериментально установлено, что в отличие от центров окраски в наноалмазах и люминесцентных центров в многослойном гексагональном нитриде бора полупроводниковые нанокристаллы и наночастицы нитрида бора обладают эффектом мерцания люминесценции. Причиной возникновения мерцания в наночастицах нитрида бора является наличие долгоживущих безызлучательных метастабильных состояний, захватывающих электроны и, таким образом, блокирующих на длительное время процессы люминесценции излучательных центров. Далее приведено описание экспериментальных результатов, которые демонстрируют возможность управления процессами мерцания люминесценции. Воздействие более коротковолнового (375 нм), чем возбуждающее люминесценцию нитрида бора излучение лазера (532 нм) приводит к переводу излучающего центра в наночастице в «светлое» состояние, за счет стимуляции электрона из долгоживущего локализованного состояния и позволяет повысить контраст люминесцентных изображений, содержащих наночастицы, при одновременном возбуждении двумя лазерами. Эти результаты имеют, по-видимому, наибольшую ценность и новизну.

В четвертой главе изучаются свойства различных оптических наночастичных антенн из серебра на поверхности или в наноразмерных углублениях в алюминии и золоте с излучателями на основе металлорганического комплекса трис(2,2'-бипиридин) гексафторфосфат рутения (II)), квантовых точек CdS/CdS, SiV-центров в наноалмаз. Приведены экспериментально полученные времена затухания и интенсивности люминесценции излучателей, а также выполнен анализ физических процессов, влияющих на их свойства в изготовленных наноструктурах. Установлены проявления эффекта Перселла в наноантеннах, построенных на основе рутениевого комплекса, заключающиеся в возрастании числа излучаемых фотонов и ускорении кинетики затухания люминесценции. Кроме того, выполнено обоснование наблюдаемого эффекта Перселла для люминесценции коллоидных квантовых точек CdSe/CdS помещенных в массив цилиндрических углублений с диаметром 700 нм и глубиной 300 нм в алюминии, и

расположенными в них серебряными нанокубиками со стороной 80-85 нм. Приведены результаты экспериментов, демонстрирующих увеличение более чем в 60 раз интенсивности люминесценции наноалмазов с излучающими на длине волны 738 нм SiV-центрами, расположенных в цилиндрических углублениях в золоте со средним диаметром 500 нм и глубиной 220 нм, по сравнению с такими центрами в наноалмазах, нанесенных на плоскую поверхность золотой пленки. Экспериментально получено, что увеличение интенсивности люминесценции определяется не только эффектом Парселла, но и другими механизмами, в частности, связанными с оптически стимулированной активацией люминесценции SiV-центров в наноалмазе, усиленной благодаря взаимодействию с поверхностными плазмонами внутри металлического углубления. В главе 4 дополнительно представлены интересные результаты компьютерного моделирования не только исследованных в эксперименте наноантенн, но также новых конфигураций с использованием сферических наночастиц из кремния. Результаты моделирования зависимостей сечения рассеяния и мощности излучения наноантенн, состоящих из наночастиц кубической формы, помещенных внутрь углубления кубической, а также цилиндрической формы в серебре, от длины волны показали, что взаимодействие собственных мод плазмонной наночастицы с углублением со стороной 680 нм и глубиной 300 нм приводит к спектральному расщеплению этих зависимостей, объясняемому эффектом Фано. Кроме этого, обсуждаются результаты моделирования процессов рассеяния наноантенны на основе кремниевой наночастицы сферической формы и диаметром 180 нм внутри золотого цилиндрического углубления с диаметром 620 нм и глубиной 300 нм. При увеличении толщины зазора между наночастицей и дном углубления была обнаружена дополнительная мода с добротностью превышающей 100.

В заключении сформулированы основные результаты диссертации.

Представленные в работе экспериментальные результаты, а также результаты математического моделирования обладают несомненной **новизной**. Ниже выделены важнейшие из них:

- Найден новый прием управления процессами мерцания люминесценции наночастиц нитрида бора. Обнаружено, что дополнительная оптическая стимуляция, обеспечивающая перевод электрона из долгоживущих локализованных состояний, приводит к уменьшению мерцания люминесценции, обеспечивает перевод излучающего центра в наночастице из долгоживущего локализованного состояния в «светлое» состояние.

- Экспериментально продемонстрирован эффект Перселла в люминесценции рутениевого комплекса, осаждаемого в зазор нанопатч антенн, построенных на основе серебряных наночастиц в форме пятиугольных, а также шестиугольных нанопризм и алюминиевых подложек и показано сокращение времени жизни свечения с 850 нс для комплекса на стекле до 7 нс в наноантенне при увеличении ее интенсивности более чем на порядок, по сравнению с излучением комплекса на алюминиевой подложке.

- Исследованы режимы изготовления структур на основе ультрадисперсных наночастиц нитрида бора, в которых было обнаружено возникновение источников одиночных фотонов.

- Впервые разработана техника изготовления резонаторных структур, состоящих из массива металлических углублений и одиночных металлических наночастиц с воспроизводимыми и контролируемыми характеристиками. Обнаружен эффект повышения интенсивности свечения наноалмазов с центрами окраски «кремний-вакансия» за счет оптически стимулированного изменению состояния зарядов в этих центрах в случае их помещения внутрь золотых наноглублений.

- Экспериментально установлено уменьшение времени затухания

люминесценции коллоидных квантовых точек CdSe/CdS более чем в 80 раз и увеличение ее интенсивности в 2 раза при их осаждении в массив цилиндрических углублений с диаметром 700 нм и глубиной 300 нм в алюминии и помещении внутрь этих углублений серебряных нанокубиков со стороной 80-85 нм.

- Показано, что помещение одиночной диэлектрической наночастицы внутрь металлического наноуглубления повышает добротность образованного резонатора более чем в два раза.

Данная диссертационная работа имеет **практическую значимость** для исследователей в области квантовой оптики, а также работающих в смежных областях, с точки зрения разработки новых гибридных источников одиночных фотонов. В частности, в диссертации реализуются подходы по созданию упорядоченных массивов наноплазмонных антенн, обеспечивающих повышение скорости люминесценции наноразмерных излучателей, которые могут быть использованы в широком круге экспериментальных исследований и разработок.

Достоверность обсуждаемых экспериментальных результатов обеспечивается применением высокоточного современного лабораторного оборудования, современных методов регистрации и обработки данных. В работе активно используется согласование результатов с имеющимися теоретическими моделями. Апробация результатов диссертации реализована в их публикации в ведущих рецензируемых журналах, а также докладах на различных научных международных и российских конференциях. Таким образом, **обоснованность и достоверность** результатов и выводов следует считать высокой.

По диссертационной работе имеются следующие **замечания**:

1. В работе используется большой набор различных объектов исследования. Причины выбора каждого из них становятся понятными только по мере ознакомления с текстом последних двух глав, содержащих экспериментальный материал. Автору следовало бы дать общее обоснование объектов исследования и используемой их последовательности во введении или во второй главе.

2. В первом абзаце пункта 3.1 диссертации отмечается, что ниже представлены результаты исследования возможности создания на основе квантовых точек CdSe/CdS/ZnS и CdSe/CdS источников одиночных фотонов, однако описание результатов исследования люминесценции одиночных квантовых точек сделано только для CdSe/CdS/ZnS. Обращает на себя внимание отсутствие описания метода их синтеза, типа используемых пассиваторов, а также результатов их аттестации соответствующих ансамблей стандартными методами структурных и спектральных исследований. Было бы интересно сравнить параметры спектра люминесценции отдельных излучателей и их ансамблей.

3. На рис.4.4 приведены модельные спектры рассеяния и оптического поглощения наноплазмонных антенн на основе пяти- и шестигранных нанопризм серебра. Не вполне ясно, по какой причине сечение рассеяния света оказалось меньше по абсолютной величине сечения поглощения света.

4. В работе используется термин “релаксация” люминесценции, определяется время этой “релаксации”. Вместе с тем принятой терминологии считается кинетика затухания, время жизни возбуждённого состояния и время затухания люминесценции. Обращает внимание также тот факт, что в работе мультиэкспоненциальную кинетику люминесценции SiV-центров в нанодIAMAZHAX автор характеризует средним временем жизни возбуждённого состояния (стр.106), а на странице 96 аналогичную кинетику - средним временем затухания

люминесценции. Однако причина используемых разных приемов к анализу кинетики люминесценции не называется.

Тем не менее, эти замечания не носят принципиального характера и не снижают общую высокую оценку данной работы. В целом диссертационная работа «Фотодинамика люминесценции гибридных наноструктур с твердотельными источниками света» оставляет очень хорошее впечатление и демонстрирует высочайший экспериментальный уровень представленного в ней исследования, существенно развивающего представления в области люминесценции и квантовой оптики. Представленный в диссертации литературный обзор необходимо рекомендовать к публикации в виде обзорной статьи. Обращает на себя внимание тщательность описания деталей проведенных экспериментов и методик, используемых в работе. Научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные в диссертационной работе, вполне обоснованы. Достоверность и новизна полученных результатов не вызывает сомнений. По теме диссертации опубликовано суммарно 11 работ в международных научных журналах, а полученные результаты неоднократно докладывались на международных научных конференциях.

Автореферат соответствует содержанию и структуре диссертации, а также корректно отражает ее основное содержание.

Считаю, что диссертация Грициенко Александра Владимировича «Фотодинамика люминесценции гибридных наноструктур с твердотельными источниками света» является законченной научно-квалификационной работой. По актуальности решаемых задач, новизне и масштабу проведенных исследований, совокупности полученных результатов, их научной и практической значимости диссертационная работа соответствует всем требованиям ВАК, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук (п.9, 10, 11, 13, 14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 года, а её автор Грициенко Александр Владимирович, заслуживает присуждения **ученой степени кандидата физико-математических наук** по специальности 1.3.6 - Оптика.

Согласен на обработку моих персональных данных

Официальный оппонент
Доктор физико-математических наук, профессор,
декан физического факультета,
заведующий кафедрой оптики и спектроскопии
ФГБОУ ВО «Воронежский государственный
университет»

Овчинников Олег Владимирович

«12» августа 2024 г.

Телефон +7 903 857 77 85



Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет» (ФГБОУ ВО «ВГУ»)	
<i>Овчинников О.В.</i>	
начальник отдела кадров	должность
<i>О.И. Зверева</i>	<i>12.08.24</i>
подпись, расшифровка подписи	

E-mail: ovchinnikov@phys.vsu.ru

Адрес организации:

394018, г. Воронеж, Университетская площадь, 1

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет»

Список основных публикаций

оппонента доктора физико-математических наук О.В. Овчинникова по теме защищаемой диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет:

1. Rempel, A. A., **Ovchinnikov, O. V.**, Weinstein, I. A., Rempel, S. V., Kuznetsova, Y. V., Naumov, A. V., Smirnov, M. S., Eremchev, I. Y., Vokhmintsev, A. S., & Savchenko, S. S. (2024). Quantum dots: modern methods of synthesis and optical properties. *Russian Chemical Reviews*, 93(4), RCR5114. <https://doi.org/10.59761/rcr5114>
2. Kondratenko, T. S., Chevychelova, T. A., **Ovchinnikov, O. V.**, Smirnov, M. S., & Perepelitsa, A. S. (2023). Luminescence transformation mechanisms of indocyanine green dye in the presence of gold nanorods. *Optics and Spectroscopy*, 131(8), 676–683. <https://doi.org/10.1134/s0030400x23060073>
3. Grevtseva, I., Chirkov, K., **Ovchinnikov, O.**, Smirnov, M., & Perepelitsa, A. (2024). Thermally stimulated luminescence of PbS quantum dots with various interface passivators. *Journal of Luminescence*, 267(120348), 120348. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2023.120348>
4. Derepko, V. N., **Ovchinnikov, O. V.**, Smirnov, M. S., Grevtseva, I. G., Kondratenko, T. S., Selyukov, A. S., & Turishchev, S. Y. (2022). Plasmon-exciton nanostructures, based on CdS quantum dots with exciton and trap state luminescence. *Journal of Luminescence*, 248(118874), 118874. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.118874>
5. Grevtseva, I. G., **Ovchinnikov, O. V.**, Smirnov, M. S., Perepelitsa, A. S., Chevychelova, T. A., Derepko, V. N., Osadchenko, A. V., & Selyukov, A. S. (2022). The structural and luminescence properties of plexcitonic structures based on Ag₂S/l-Cys quantum dots and Au nanorods. *RSC Advances*, 12(11), 6525–6532. <https://doi.org/10.1039/d1ra08806h>
6. Smirnov, M. S., Buganov, O. V., Tikhomirov, S. A., & **Ovchinnikov, O. V.** (2021). Photoexcitation dynamics in hybrid associates of Ag₂S quantum dots with methylene blue. *Journal of Luminescence*, 232(117794), 117794. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117794>