

ОТЗЫВ

официального оппонента доктора физико-математических наук

Смирнова Александра Михайловича

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.

Актуальность темы диссертации

В работе исследуются свойства люминесценции атомоподобных источников одиночных фотонов, работающих при температурах, близких к комнатной, и оптические свойства металлодиэлектрических наноструктур, позволяющих увеличивать скорость и интенсивность излучения за счет эффекта Парселла, а также процессы излучательной и безызлучательной релаксации. Стоит отметить, что результаты, представленные в диссертации, необходимы и тесно связаны с созданием и усовершенствованием коммерческих источников одиночных фотонов (ИОФ). Так, например, французской компанией Quandela представлены коммерческие источники одиночных и неразличимых фотонов, однако такие источники требуют криогенного оборудования и не могут быть использованы для широкого потребления. Наряду с этим, в диссертации рассматриваются ранее неисследованные эффекты усиления люминесценции внутри металлических углублений. Проведенные в работе измерения и численный анализ излучающих наноструктур расширяет научные и технологические подходы для создания современных малоразмерных оптических антенн и источников излучения в различных фотонных приложениях, в частности, в спектроскопии комбинационного рассеяния, в квантовых технологиях передачи информации с использованием одиночных фотонов, в микроскопии с субдифракционным разрешением. С учетом вышесказанного, тема диссертации А.В. Грициенко, несомненно, актуальна и представляет интерес как для фундаментальных исследований, так и для широкого круга прикладных задач.

Общая оценка содержания диссертационной работы

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Объем диссертации составляет 150 страниц, в том числе 59 рисунков, 4 таблицы, обширный список цитируемой литературы, содержащей 290 наименований. Текст

диссертации хорошо структурирован, легко читается и воспринимается. Цель и задачи грамотно сформулированы и решены в ходе выполнения диссертационной работы, что чётко отражено в тексте. Преимуществом диссертации стоит отметить выверенное сочетание высокотехнологичных решений для увеличения эффективности ИОФ (скорости, стабильности и интенсивности излучения).

Во **Введении** автор обосновывает актуальность, научную новизну, научную и практическую значимость работы, достоверность полученных результатов, формулирует защищаемые положения и свой личный вклад.

Глава 1 является обзорной и представляет собой анализ литературных данных по тематике исследования. Приведен краткий анализ основных характеристик твердотельных излучателей, рассмотрена двухуровневая модель излучателя для описания статистики излучения. Также рассмотрены различные методы применения наночастиц для увеличения эффективности излучения источников одиночных фотонов. При анализе литературы указано на существующие нерешённые задачи в области создания и повышения эффективности ИОФ, таких как уменьшение времени релаксации люминесценции и увеличение её интенсивности, а также возможности создания ИОФ, функционирующих при температурах близких к комнатной.

В **Главе 2** изложена техника проведения экспериментов. Рассмотрены методики измерения оптических параметров одиночных излучателей и нанопластин на основе сканирующей конфокальной микроскопии и коррелированного счета одиночных фотонов. Дополнительно приведены описание методик численного моделирования распределения электрического поля в нанопластинных устройствах.

Глава 3 посвящена исследованию источников одиночных фотонов на базе коллоидных нанокристаллов CdSe/CdS/ZnS, нанопластин с NV- и SiV-центрами, а также наночастиц и пластинок гексагонального нитрида бора, содержащих излучающие дефектные центры. Получены характерные времена жизни и спектры люминесценции для одиночных наночастиц, а также стабильность их свечения во времени. Отдельные части главы посвящены результатам исследования люминесценции наночастиц и микропластинок гексагонального нитрида бора. Установлено, что обнаруженные люминесцентные центры в наночастицах гексагонального нитрида бора, обладающие однофотонной статистикой и долгоживущими безызлучательными метастабильными состояниями с временами релаксации, превышающими 1 мкс, можно переключить из «темного» в «светлое»

состояние люминесценции, увеличив интенсивность и стабильности излучения наночастиц за счет применения дополнительной ультрафиолетовой накачки.

Представлен метод создания источников одиночных фотонов с помощью обработки ионами аргона микропластин нитрида бора и представлены кинетические и фотонно-корреляционные свойства получаемых излучателей. Обработка ионами аргона пластин гексагонального нитрида бора с последующим отжигом на воздухе при температуре 750°C позволяет создать излучающие дефекты, для которых характерно однофотонное излучение. Для таких источников минимум автокорреляционной функции $g^{(2)}(0)$ составляет менее 0.15 при комнатной температуре, интенсивность зарегистрированного излучения для отдельных излучателей превышает 10^6 отсчетов в секунду и скорость релаксации возбужденного состояния составляет более 10^9 с⁻¹.

В Главе 4 диссертации рассмотрены различные гибридные излучающие системы на основе молекул рутениевого комплекса, слоев нанокристаллов CdSe/CdS и наноалмазов, соединенных с наночастицами на металле или внутри цилиндрических углублений в металле. Получены характерные отношения времен релаксации и интенсивностей люминесценции излучателей в различных окружениях, а также приводится анализ основных механизмов, влияющих на изменения люминесцентных свойств, в том числе с использованием численного моделирования. Так, выявлено, что при помещении слоя квантовых точек CdSe/CdS внутри цилиндрических алюминиевых углублений нанометрового масштаба с серебряными нанокубиками среднее время жизни спонтанного излучения нанокристаллов уменьшается примерно с 2 нс до $\approx 20-40$ пс в зависимости от количества нанокубиков в углублении (1, 2 или 3), а интенсивность излучения слоя нанокристаллов за счёт внесения нанокубиков в углубления увеличивается в среднем в 2 раза. Кроме этого, экспериментально установлено, что благодаря эффекту оптически стимулированного изменения зарядового состояния кремниевых центров в отдельных наноалмазах интенсивность бесфонной линии излучения увеличивается в среднем на порядок при помещении их внутрь цилиндрических наноуглублений в золоте по сравнению с излучением тех же наноалмазов на плоской поверхности золотой пленки.

Заключительная часть главы посвящена исследованию с помощью численного моделирования сферических кремниевых наночастиц на поверхности золотой пленки и внутри цилиндрических углублений в золоте. Результаты моделирования предсказывают увеличение добротности таких ИОФ до значений превышающих 100.

В **заключении** сформулированы основные результаты диссертационной работы.

Научная и практическая значимость

Научная значимость результатов диссертации состоит в получении новой информации о люминесцентных свойствах наночастиц и микропластин гексагонального нитрида бора и обнаружении новых подходов, влияющих на режимы излучения источников одиночных фотонов с помощью дополнительного лазерного возбуждения. С практической точки зрения ценным является разработка новых подходов при построении конфигураций наноантенн на основе наночастиц внутри металлических углублений, что позволяет уменьшить диссипацию энергии на наночастице и увеличить вероятность вывода фотонов из резонатора. Результаты, изложенные в диссертации, также могут служить для создания быстродействующих источников одиночных фотонов, работающих при комнатных температурах.

Обоснованность и достоверность

Сформулированные в диссертационной работе научные положения и выводы основаны на результатах экспериментальных исследований и обоснованных моделях. Результаты получены с использованием современных экспериментальных и численных методик и обработаны в соответствии с общепринятыми подходами. Данные экспериментов согласуются с описанными в диссертации моделями, результаты докладывались на международных и российских конференциях. По результатам, представленным в диссертации, опубликовано 7 печатных работ в рецензируемых журналах, включая журналы первого квартиля.

Вопросы и замечания по диссертации

1. В разделах 3.3.3, 3.3.4 представлены результаты экспериментального измерения фотолюминесценции и автокорреляционной функции интенсивности для наночастиц гексагонального нитрида бора.

- При сравнении автокорреляционной функции интенсивности с расчётными значениями (рисунок 3.12) характерно существенное расхождение для $g^{(2)}(0)$. Какая экспериментальная особенность не была учтена в расчёте?

- При использовании возбуждающего излучения на двух длинах волн (532 нм и 375 нм), для расчёта автокорреляционной функции интенсивности использовалась пятиуровневая модель, из которой сложно понять, какие конкретно переходы участвуют в процессах передачи энергии (светлое состояние, тушение, перекачка, темное состояние). Стоит стремиться к минимизации параметров модели для описания экспериментальных результатов.

- Опираясь на результаты, представленные на рисунках 3.10 и 3.12а, было бы интересным определить глубину залегания метастабильного уровня $m3$ (с временами жизни 0,5-0,9 нс), захват на который переводит систему в «темное» состояние, и по-видимому, опустошается дополнительным излучением на длине волны 375 нм, переводя систему снова в «светлое» состояние, а также с учетом того, что при возбуждении системы только излучением на длине волны 375 нм люминесценции не обнаружено.

2. Из текста диссертации (раздел 3.4) не совсем ясно, что из себя представляют ИОФ на поверхности многослойного гексагонального нитрида бора, образованные в результате ее обработки пучком ионов аргона.

3. В разделе 4.4 достигнуто увеличение интенсивности излучения наноантенн на основе наноалмазов (с отрицательно заряженными центрами кремний-вакансия) в ~ 50 раз при их помещении в углубления. При этом время релаксации люминесценции остаётся практически неизменным, хотя должно было бы кратно уменьшиться относительно увеличения интенсивности. С чем это может быть связано?

Отмеченные недостатки не снижают общую положительную оценку диссертации.

Диссертационная работа А.В. Грициенко выполнена на высоком научном уровне и содержит ряд новых результатов, интересных для широкого круга исследователей в области спектроскопии одиночных излучателей и наноплазмоники. Автореферат полностью соответствует содержанию диссертационной работы. На основании текста диссертации можно сделать вывод, что по значимости и актуальности полученных результатов диссертационная работа Грициенко Александра Владимировича «Фотодинамика люминесценции гибридных наноструктур с твердотельными источниками света» соответствует требованиям к кандидатским диссертациям, установленным Положением о присуждении ученых степеней, утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года (ред. от 25 января 2024 г.). Автор заслуживает

присуждения ему ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.6 - Оптика.

Официальный оппонент: Смирнов Александр Михайлович

доктор физико-математических наук по специальности 1.3.11. Физика полупроводников, доцент кафедры физики полупроводников и криоэлектроники Физического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова»

тел.: 8-495-939-50-72, +7-919-724-00-46

email: alsmir1988@mail.ru


А.М. Смирнов
26.08.2024

Почтовый адрес: 119991, ГСП-1, Москва, ул. Ленинские Горы д.1, строение 2,
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова»,
Физический факультет

+7 (495) 939-16-82

email: info@physics.msu.ru,

Подпись А.М. Смирнова заверяю:

И.о. декана

Физического факультета МГУ



профессор В.В. Белокуров

Список основных публикаций оппонента доктора физико-математических наук
А.М. Смирнова по теме защищаемой диссертации в рецензируемых научных изданиях за
последние 5 лет:

1. **A.M. Smirnov**, K.V. Ezhova, V.N. Mantsevich, V.S. Dneprovskii, Dynamic photonic crystal in colloidal quantum dots solution: formation, structure analysis and dimensionality switching, *Optics Letters*, 45, No. 8, 2415-2418, 2020.
2. I.D. Laktaev, B.M. Saidzhonov, R.B. Vasiliev, **A.M. Smirnov**, O.V. Butov, Second harmonic generation in colloidal CdSe/CdS nanoplatelets, *Results in Physics*, 19, 103503, 2020.
3. **A.M. Smirnov**, A.D. Golinskaya, B.M. Saidzhonov, R.B. Vasiliev, V.N. Mantsevich, V.S. Dneprovskii, Exciton-Exciton Interaction and Cascade Relaxation of Excitons in Colloidal CdSe Nanoplatelets, *Journal of Luminescence* 229, 117682, 2021.
4. A.D. Golinskaya, **A.M. Smirnov**, M.V. Kozlova, E.V. Zharkova, R.B. Vasiliev, V.N. Mantsevich, V.S. Dneprovskii, Tunable blue-shift of the charge-transfer photoluminescence in tetrapod-shaped CdTe/CdSe nanocrystals, *Results in Physics*, 27, 104488, 2021.
5. **A.M. Smirnov**, A.D. Golinskaya, V.N. Mantsevich, M.V. Kozlova, K.V. Ezhova, B.M. Saidzhonov, R.B. Vasiliev, V.S. Dneprovskii, Optical gain appearance in the CdSe/CdS nanoplatelets colloidal solution, *Results in Physics*, 32, 105120, 2022.
6. I.D. Laktaev, B.M. Saidzhonov, R.B. Vasiliev, **A.M. Smirnov**, O.V. Butov, Two-photon excited biexciton photoluminescence in colloidal nanoplatelets CdSe/CdS, *Journal of Luminescence* 252, 119414, 2022.
7. **A.M. Smirnov**, M.O. Nestoklon, E.A. Shirshin, K.V. Ezhova, A.V. Gayer, R.B. Vasiliev, V.S. Dneprovskii, V.N. Mantsevich, Charge Carrier Localization Impact on the Spectral-Temporal Photoluminescence Separation in Type II CdTe/CdSe Nano-Heterostructures, *J. Phys. Chem. C*, V.127, № 23, с. 11119-11127, 2023.
8. S.R. Saitov, D.V. Amasev, A.E. Aleksandrov, A.G. Kazanskii, B.M. Saidzhonov, Melnikov A.E., Zhang G., A.R. Tameev, R.B. Vasiliev, **A.M. Smirnov**, V.N. Mantsevich, Photoconductivity and electronic processes in PCDTBT polymer composite with embedded CdSe nanoplatelets *Organic Electronics*, 112, с. 106693, 2023.
9. Saitov S., Litvinenko D.N., Aleksandrov A.E., Snigirev O.V., Tameev A.R., **Smirnov A.M.** Mantsevich V.N., Spectral (in)dependence of nonequilibrium charge carriers lifetime and density of states distribution in the vicinity of the band gap edge in F8BT polymer, *Applied Physics Letters* 123, 191108, 2023.