

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Ципотана Алексея Сергеевича «Самосборка наноструктур в поле квазирезонансного лазерного излучения», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05 – Оптика

Диссертационная работа А.С. Ципотана посвящена теоретическому и экспериментальному исследованию процессов самоорганизации наночастиц, обладающих резонансами в оптической области спектра, под воздействием квазирезонансного лазерного излучения. Проблема организации наночастиц в определенные наноструктуры является одной из «горячих проблем» современной нанофизики и нанотехнологии. Ее решение важно не только с фундаментальной точки зрения, но и имеет прекрасные перспективы для создания нового поколения функциональных наностустройств от оптоэлектроники до биологии и медицины. Особый интерес в последние годы вызывает возможность управления процессами организации наночастиц под влиянием оптического облучения. Оригинальная идея управления агрегацией проводящих наночастиц с помощью квазирезонансного лазерного излучения определенной частоты и поляризации была выдвинута руководителем соискателя в 2006 году. А. С. Ципотан развил эту идею и подтвердил, как теоретически, так и экспериментально возможность реализации управляемой внешним квазирезонансным лазерным излучением самоорганизованной агрегации наночастиц в структуры с заранее задаваемой геометрией. Экспериментальная часть работы выполнена для коллоидного раствора наночастиц полупроводника CdTe, которые в современной физике рассматриваются как квантовые точки. Сам объект эксперимента является одним из ключевых материалов для создания структурных блоков различных устройств нового поколения наноэлектроники, фотоники, сенсорики.

Таким образом, **актуальность темы диссертационного исследования сомнений не вызывает.** Исследования, представленные в диссертации, проводились в рамках государственных программ и при поддержке грантов, что также свидетельствует об актуальности темы диссертации.

Целью работы являлось теоретическое моделирование условий формирования наноструктур с контролируемым пространственным расположением наночастиц, обладающих резонансами в оптической области спектра, под влиянием лазерного излучения в зависимости от его частоты и поляризации, а так же экспериментальное осуществление такой агрегации на примере наночастиц полупроводника CdTe в коллоидном растворе.

Научная новизна. Научная новизна работы Ципотана Алексея Сергеевича заключается в сочетании теоретических, методических и экспериментальных исследований, позволяющих успешно проводить изучение фундаментальных закономерностей процессов агрегации наночастиц под воздействием оптического излучения, а так же в разработке физических принципов целенаправленного формирования наноструктур для создания новых элементов фотоники и оптоэлектроники.

При этом впервые:

В диполь-дипольном приближении получены спектральные зависимости энергии взаимодействия, дипольных моментов, наведенных на частицах с различающимися моментами электродипольных переходов, энергиями и шириной резонансных линий, в поле резонансного лазерного излучения.

Показано, что при взаимодействии наночастиц с различными типами проводимости - металлической и полупроводниковой — возрастает энергия диполь-дипольного взаимодействия и появляются особенности в спектрах, заключающиеся в возникновении дополнительных экстремумов, связанных с разностью фаз колебаний наведенных в

разных частицах дипольных моментов, которая может достигать величины, близкой к π . Показана также возможность реализации резонанса Фано в спектрах поглощения пар частиц с различающимися параметрами плазмонного резонанса.

Показана принципиальная возможность формирования более сложных структур с различными конфигурациями элементов на основе металлических и полупроводниковых частиц. Введен параметр угловой селективности, который хорошо коррелирует со спектральной шириной потенциальной кривой взаимодействия частиц в выбранной конфигурации, что имеет существенное значение при оценке возможности создания той или иной структуры.

Получены спектральные зависимости энергии диполь-дипольного взаимодействия для трех, четырех и пяти частиц и показана возможность получения таких структур, в ходе поэтапного формирования начиная со структуры, состоящей из пары частиц.

Показано, что процесс формирования структур определяется формой потенциальной кривой парного взаимодействия. Определена процедура подбора параметров коллоидной среды (высота барьера), а также длины волны и интенсивности управляющего лазерного излучения, которые позволяют осуществлять самосогласованное формирование наноструктур. Рассчитаны вероятность и время агрегации наночастиц под действием лазерного излучения. В частности, показано, что для объемной концентрации частиц 10^{-2} это время составляет величину около десятков наносекунд, что позволяет использовать импульсный лазер, для контролирования агрегации. Показано также, что понижение вероятности агрегации при более низких концентрациях наночастиц может быть компенсировано увеличением частоты повторения импульсов.

Проведен комплекс экспериментов по реализации теоретических предсказаний, полученных на основании расчетов автора. Хотя все отмеченные выше результаты получены автором впервые, можно подчеркнуть особо его приоритет в экспериментальном наблюдении управляемым светом формированием пар частиц при воздействии лазерного излучения на коллоидные растворы квантовых точек. Показано, что при длине волн лазерного излучения 555 - 560 нм и его интенсивности около 10^6 Вт/см² образование пары возможно при расстоянии между частицами CdTe, меньшем 19 нм, что соответствует модели, на основе которой были сделаны предварительные оценки вероятности самоорганизованной сборки. Отработан метод анализа спектров поглощения, позволяющий выявить наличие в облученном образце сформировавшихся пар и оценить процент прореагировавших частиц.

Таким образом, идея о возможности формирования наноструктур с заданными параметрами из элементов с размерами, меньшими длины волны лазерного излучения, и результаты расчетов автора нашли экспериментальное подтверждение.

Весь комплекс полученных результатов определяет **научную новизну диссертационной работы.**

Научная и практическая значимость. Проведённые в рамках диссертации исследования представляют собой важное продвижение в теоретическом осмыслении возможностей управляемого оптическим излучением конструирования наноструктур из элементов с размерами, много меньшими длины световой волны управляющего излучения. Они существенно расширили технические и технологические возможности формирования наноструктур с заданными параметрами для устройств нано- фотоники, электроники, сенсорики, а также ряда других приложений. Результаты, полученные в диссертационной работе, могут быть использованы при разработке методов и технологий формирования наноструктур

Приоритет автора в данной области науки подтверждается публикациями в высокорейтинговых журналах, например, таких, как Applied Physics B, Photonics and Nanostructures, Квантовая электроника.

Достоверность результатов диссертации обеспечивается использованием как оригинальных, так и хорошо апробированных теоретических и экспериментальных

методов и современных подходов, развитых в физике наноструктур, хорошей воспроизводимостью экспериментальных результатов, а также их совпадением в предельных случаях с результатами других авторов.

Наиболее существенные результаты. Основным итогом исследований автора диссертации можно считать установление закономерностей, описывающих процессы агрегации наночастиц, обладающих резонансами в оптической области спектра, под воздействием квазирезонансного лазерного излучения в зависимости от его частоты и ориентации плоскости поляризации относительно характерных направлений в ансамбле коллоидных частиц, а так же в разработке физических принципов целенаправленного формирования наноструктур на основе таких частиц для создания новых элементов фотоники и оптоэлектроники

К наиболее интересным физическим результатам, на мой взгляд, относятся:

- Выявление особенностей, возникающих при взаимодействии частиц с различными характеристиками плазмонных возбуждений в поле квазирезонансного лазерного излучения, связанные с возникновением разности фаз колебаний наведенных дипольных моментов на частицах. Показано, что это приводит к возникновению дополнительных минимумов и максимумов в энергии взаимодействия и особенностей в спектрах, аналогичных резонансу Фано.
- Предсказание возможности поэтапного формирования структур, состоящих из трех и более наночастиц. Введение параметра, позволяющего количественно охарактеризовать угловую селективность формирования структуры.
- Экспериментальное доказательство само-организованного формирования пар коллоидных квантовых точек, индуцированного импульсным квазирезонансным лазерным излучением с параметрами, соответствующими расчетам, проведенным автором.
- Разработка метода детектирования конгломератов наночастиц по изменениям в спектрах поглощения.

Общий взгляд на содержание диссертации. В целом диссертация **Ципотана Алексея Сергеевича** представляет собой законченный научный труд, в котором выполнены оригинальные исследования процессов направленного формирования наноструктур под воздействием оптического излучения. Диссертация относится к тем редким работам, в которых успешно сочетаются теоретическое моделирование и эксперимент, начиная от синтеза объектов эксперимента, а автор работы продемонстрировал прекрасное владение методами сложных расчетов, умение планировать и осуществлять тонкие экспериментальные исследования. Это позволило значительно расширить качество и объём полученных данных, подтвердить осуществимость теоретических предсказаний, сформулировать условия, необходимые для реализации направленного формирования наноструктур на основе наночастиц, обладающих поверхностными плазмонными резонансами. Большинство защищаемых положений диссертации в той или иной мере связано с развитием нано-оптики, нано-фотоники, физики наночастиц. Работа выполнена на высоком научном уровне, с использованием современных методов физических исследований.

Диссертация написана в соответствии с ГОСТ 7.0.11-2011. Хотелось бы отметить хороший стиль изложения, диссертация читается с большим интересом. Количество орфографических ошибок и опечаток незначительно. Но синтаксис оставляет желать лучшего, что, однако, характерно, практически, для всех молодых исследователей.

Во введении обоснована актуальность работы, указана научная новизна, достоверность и практическая важность результатов. Отмечен личный вклад диссертанта.

В первой главе представлен обзор литературы по применению наноструктур и методам их формирования, включая литографию и методы, основанные на самоорганизации, по оптическим свойствам малых частиц, как металлических, так и полупроводниковых – квантовых точек.

Во второй главе в диполь-дипольном приближении рассчитано взаимодействие частиц с отличающимися параметрами оптических резонансов в поле квазирезонансного лазерного излучения, оценены параметры модели на основе экспериментальных данных, известных в литературе. Приведены результаты численного моделирования энергии взаимодействия и спектров поглощения пары взаимодействующих частиц.

В третьей главе рассмотрены фазовые соотношения резонансов отдельных частиц и поэтапное формирование комплексных структур, из трех частиц различного типа: две металлические и одна полупроводниковая, две полупроводниковые и одна металлическая, три полупроводниковые частицы. Введено понятие параметра угловой селективности. Рассмотрено также формирование структур из 4-х и более частиц.

Четвертая глава весьма насыщена и теоретическими и экспериментальными результатами. В ней рассчитана динамическая модель взаимодействия резонансных частиц в поле лазерного излучения, представлена классификация процессов, определяющих время формирования пар частиц, рассчитан потенциал парного взаимодействия частиц, оценены параметры среды и вынуждающего поля, необходимые для формирования пар частиц, оценены вероятность и время формирования структур в зависимости от их взаимной ориентации. Проведен синтез квантовых точек CdTe, стабилизированных тиогликолевой кислотой и триэтаноломином, исследованы физические свойства синтезированных квантовых точек, описана экспериментальная установка и ее параметры, записаны спектры поглощения образцов, полученных в ходе экспериментов по формированию пар из квантовых точек в квазирезонансном поле, предложено и обосновано применение метода оптической спектроскопии для детектирования спаривания квантовых точек.

В заключении приведены основные выводы, полученные из результатов теоретического и экспериментального исследований и их анализа.

Соответствие диссертации паспорту специальности. Содержание диссертационной работы Ципотана Алексея Сергеевича соответствует формуле Паспорта специальности 01.04.05 Оптика, пункту 6: «Действие света. Передача энергии-импульса, динамические процессы при взаимодействии света с веществом, процессы выделения энергии веществом при световом воздействии. Световое управление движением и состоянием атомов. Фотоэлектрические явления. Фотохимические процессы. Детектирование излучения. Само-воздействие света в среде. Нелинейная оптика. Распространение оптических импульсов сверхвысоких мощностей и сверхмалых длительностей».

Основные результаты диссертации опубликованы в 2 статьях в журналах, включённых в перечень ВАК, 2 международных журналах, индексируемых в базе данных Web of Science, и прошли апробацию на международных и Всероссийских научных конференциях, и симпозиумах.

Замечания к диссертационной работе носят, в основном, редакционный характер. В обзорной главе несколько избыточной представляется часть, посвященная оптическим резонансам в малых диэлектрических частицах, допированных хромом, поскольку в

оригинальной части диссертации эта тематика не затрагивается. Кстати, в автореферате (стр. 9) почему-то говорится о частицах, «допированных ионами редкоземельных металлов, что является объектом исследования в данной диссертации».

Во второй главе недостаточно четко разделены результаты, предшествующие работе автора, и его оригинальные результаты, в частности, не ясно уравнения (5) выведены им или были введены ранее.

Режут слух некоторые словосочетания такие, как «ширина перехода», «оценочно-количественный характер», «крыло спектра уширяется» стр. 25 и др. Орфографических ошибок, как уже отмечалось не много, досадна опечатка на стр. 24 не «Флерих» а «Фрелих (Fröhlich)».

Имеются небрежности в оформлении автореферата. Например, два рисунка на стр. 12 и 13 обозначены одним и тем же номером 2. На одном из этих рисунков не указаны единицы измерения по оси абсцисс, ни на один из них, так же, как и на рис. 4 нет ссылок в тексте реферата. В таблице 1 осталось замечание, видимо, руководителя, о необходимости расшифровки обозначений, но расшифровки так и нет, хотя в тексте диссертации расшифровка дана.

Эти и подобные недочеты не снижают высокую оценку работы, сделанной автором диссертации.

Заключение. Диссертация **Ципотана Алексея Сергеевича** имеет внутреннюю логику и является завершенной научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных лично автором исследований, обладающих научной новизной, разработаны положения, совокупность которых можно квалифицировать как новое научное достижение в оптике нано-структурированных объектов. Автореферат и опубликованные работы полностью соответствуют и отражают содержание диссертации.

Считаю, что диссертация «Самосборка наноструктур в поле квазирезонансного лазерного излучения» соответствует критериям, предъявляемым ВАК к кандидатским диссертациям, удовлетворяет всем требованиям п.8 «Положения о присуждении ученых степеней», а ее автор – Ципотан Алексей Сергеевич достоин присуждения ему ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05– оптика.

Официальный оппонент
Эдельман Ирина Самсоновна
д.ф.-м.н., профессор, гл. н. сотр.
Института физики им. Л.В. Киренского СО РАН



Шифр специальности 01.04.11 – физика магнитных явлений

Адрес: ИФ СО РАН,
660036, г. Красноярск,
Академгородок 50, стр. 38.
E-mail: ise@iph.krasn.ru

Подпись И.С. Эдельман заверяю
Ученый секретарь ИФ СО РАН
К.ф.-м.н.



С.И. Попков

**Список основных публикаций Эдельман И.С.
по теме диссертации Ципотана А.С.
за последние пять лет**

1. **I.S. Edelman**, O.S. Ivanova, E.A. Petrakovskaja, D.A. Velikanov, I.A. Tarasov, Y.V. Zubavichus, N.N. Trofimova, V.I. Zaikovskii, *Formation, characterization and magnetic properties of maghemite $c\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles in borate glasses*, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 624 (2015), pp 60–67.
2. D.A. Petrov, **I.S. Edelman**, R.D. Ivantsov, S.M. Zharkov, A.L. Stepanov, *Magneto-optics of Cobalt and Nickel Nanoparticles Implanted in SiO_2 : Comparative Study*, Solid State Phenomena, Vol. 215 (2014), pp 214-217.
3. O.S. Ivanova, **I.S. Edelman**, R.D. Ivantsov, E.A. Petrakovska, D.A. Velikanov, N.N. Trofimova, and Y.V. Zubavichus, *Ensembles of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles formed during devitrification of borate glasses*, Solid State Phenomena, Vol. 215 (2014), pp 173-178.
4. **I. S. Edelman**, D. A. Petrov, R. D. Ivantsov, S. M. Zharkov, D. A. Velikanov, G. G. Gumarov, V. I. Nuzhdin, V. F. Valeev, and A. L. Stepanov, *Study of morphology, magnetic properties, and visible magnetic circular dichroism of Ni nanoparticles synthesized in SiO_2 by ion implantation*, Phys.Rev. B, Vol. 87 (2013), pp 115435.
5. Н. Н. Трофимова, А. А. Велигжанин, В. Ю. Мурзин, А. А. Чернышов, Е. В. Храмов, В. Н. Заблуда, **И. С. Эдельман**, Ю. Л. Словохотов, Я. В. Зубавичус, *Структурная диагностика функциональных наноматериалов с использованием рентгеновского синхротронного излучения*, Российские нанотехнологии, 8 (2013) № 5-6, с. 396–401.
6. **I. Edelman**, O. Ivanova, R. Ivantsov, E. Petrakovskaja, D. Velikanov, V. Zablude, a L. Hennem, D. Thiaudière, M.-L. Saboungi, Y. Zubavichus, S. Stepanov, V. Zaikovskii, A. Artemenko and J. Kliava, *Nanoparticle-containing glasses co-doped with transition and rare earth elements: comparative studies of transparent magnets*, Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B, Vol. 53(2012), № 2, pp 37–44.
7. **I. Edelman**, O. Ivanova, I. Ivantsov, D. Velikanov, E. Petrakovskaja, A. Artemenko, J. Curély, J. Kliava, V. Zaikovskiy, S. Stepanov, *Magnetic properties and morphology of manganese ferrite nanoparticles in glasses*, Materials Science and Engineering, 25 (2011), pp 012017.
8. **И.С. Эдельман**, Д.А. Петров, Р.Д. Иванцов, С.М. Жарков, Р.И. Хайбуллин, В.Ф. Валеев, В.И. Нуждин, А. Л. Степанов, *Микроструктура и магнитооптика оксида кремния с имплантированными наноразмерными частицами никеля*, ЖЭТФ 140, вып. 6 (12) (2011), с 1191-1202.
9. **I. S. Edelman**, E. A. Petrakovskaja, D. A. Petrov, S. M. Zharkov, R. I. Khaibullin, V. I. Nuzhdin, A. L. Stepanov, *FMR and TEM Studies of Co and Ni Nanoparticles Implanted in the SiO_2 Matrix*, Appl. Magn. Resonance, Vol. 40 (2011), № 3, pp 363–375.

Главный научный сотрудник
ИФ СО РАН,
д.ф.-м.н., профессор

Список публикаций И.С. Эдельман заверяю

Ученый секретарь ИФ СО РАН
к.ф.-м.н.



Эдельман И.С.

С.И. Попков