

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Замковца Анатолия Дмитриевича «*Резонансные взаимодействия оптического излучения с плазмонными наноструктурами и слоистыми средами*», представленной на соискание ученой доктора физико-математических наук по специальности 01.04.05-оптика

С начала XXI века нанотехнологии как развитие естественных наук (в том числе и физики) и основа технологической революции являются предметом фундаментальных и технологических исследований. Активность этих работ, направленных на создание функциональных нанокompозитных материалов в различных областях (фотовольтаика, наноэлектроника, биомедицина и т.д.) чрезвычайно велика. Основное внимание при этом уделяется междисциплинарному характеру исследований, где вместе с общим уровнем знаний для всех традиционных специальностей (физика, химия, материаловедение, электроника, биомедицина и т.д.) требуется профессиональная компетенция в междисциплинарных исследованиях и, безусловно, в области квантово-размерных эффектов и плазмонных процессов с участием металлических наночастиц. В последнем случае высокая локализация плазмонных мод с проявлениями локального поверхностного плазмонного резонанса на нанокластерах и нанопористых поверхностях составляет не только предмет фундаментальных исследований, но и открывает широкие возможности применения этих эффектов в разработке новых материалов для нанофотоники, оптоэлектроники и лазерной физики, а также в области наносенсорики для селективного исследования межмолекулярных взаимодействий с биомолекулами и биоструктурами *in vitro* и *in vivo*.

Именно в этом актуальном направлении выполнена диссертационная работа Замковца А.Д., посвященная разработке плазмонно-фотонных структур различного типа (в том числе и гибридных, с проявлением плазмонных резонансов и субволновой периодичности) и установлению механизмов и закономерностей резонансного взаимодействия оптического излучения с плотноупакованными монослоями плазмонных наночастиц, а также со слоистыми гибридными наноструктурами. Полученные результаты в целом могут рассматриваться как основа для создания новых типов функциональных нано- и микроструктурированных материалов для оптических, оптоэлектронных и инфокоммуникационных применений.

Основное содержание работы (объемом 250 стр.) изложено во введении, общей характеристике работы, семи главах, заключении и трех приложениях. Список библиографических источников содержит 333 наименования. В общей характеристике работы сформулированы актуальность, цель и задачи исследования, научная и практическая значимость полученных результатов, основные защищаемые положения.

**1. Соответствие содержания диссертации заявленной специальности и отрасли науки.** Фундаментальную и прикладную основу диссертационной работы Замковца А.Д. составляют многолетние исследования, включающие следующие основные моменты: 1) разработка методов формирования образцов, представляющих плотноупакованные монослои плазмонных металлических наночастиц в различных матрицах и многослойные структуры на основе плотноупакованных монослоев плазмонных частиц, разделенных диэлектрическими

слоями различной толщины; 2) выяснение механизмов и закономерностей электродинамических взаимодействий в планарных плазмонных частично-упорядоченных наноструктурах различного состава с привлечением теоретических и экспериментальных подходов; 3) изучение особенностей проявления эффектов, обусловленных усилением локального поля вблизи поверхности плазмонных наночастиц, и оценка их влияния на спектральные свойства наноструктур различного вида и топологии; 4) экспериментальное исследование (в том числе с использованием методов фемтосекундной транзистентной спектроскопии) спектрально-кинетических свойств плазмонных наноструктур и гибридных систем, в которых плазмонные наночастицы контактируют с тонкими органическими пленками; 5) экспериментальное обоснование методов управления спектрально-селективными свойствами наноструктур с плазмонными резонансами и субволновой периодичностью с целью разработки на их основе новых типов спектрально-селективных фильтров для видимого диапазона, а также для терагерцовой области спектра. В методологическом плане, для решения поставленных в работе задач были использованы разнообразные спектроскопические методы, в том числе с временным фемтосекундным разрешением. Таким образом, рассматриваемая диссертация соответствует специальности 01.04.05 – оптика (область исследования – нанофотоника, пункт 3 паспорта специальности) и отрасли «физико-математические науки».

**2. Актуальность темы диссертации.** К настоящему времени в мировой практике (в том числе и в Беларуси) отмечается значительный прогресс в разработке и изучении функциональных наноструктур с использованием различных материалов и подходов. В последние годы наблюдается экспоненциальный рост публикаций и патентов как в области фундаментальных исследований, так и в решении многих прикладных задач в различных областях нанотехнологий.

Диссертационная работа Замковца А.Д. выполнялась в рамках крупных государственных программ и тем, выполняемых по приоритетным направлениям фундаментальных и прикладных научных исследований Республики Беларусь (1991-2025 г.г.), а также при реализации ряда проектов Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (2001-2020 г.г.), что, несомненно, отражает актуальность и важность выполненных исследований. Обсуждаемые в диссертации вопросы отражают современные тенденции в развитии фундаментальных и прикладных исследований и инновационных разработок. Тема диссертационной работы соответствует п. 6 «Электроника и фотоника» и п. 8 «Многофункциональные материалы и технологии» перечня приоритетных направлений научных исследований Республики Беларусь на 2016-2020 годы», а также п. 4 перечня приоритетных направлений научной, научно-технической и инновационной деятельности на 2021-2025 годы.

**3. Степень новизны результатов, полученных в диссертации, и научных положений, выносимых на защиту.** В ходе выполнения диссертационной работы созданы образцы плотноупакованных монослоев плазмонных металлических наночастиц в различных матрицах, а также многослойных структур на основе плотноупакованных монослоев, разделенных диэлектрическими слоями различной толщины. С использованием совокупности экспериментальных данных и теоретических расчетов установлены механизмы

и закономерности межчастичных электродинамических взаимодействий в планарных плазмонных частично-упорядоченных наноструктурах с различным долевым содержанием металлической компоненты, а также исследованы возможности управления спектрально-селективными свойствами полученных наноструктур и разработаны новые типы спектрально-селективных фильтров для видимого диапазона и терагерцовой области спектра. По мнению оппонента, наиболее принципиальные результаты диссертационной работы Замковца А.Д., отличающиеся новизной, составляют следующие:

- Экспериментально и теоретически обосновано, что направленное изменение размеров и плотности упаковки металлических наночастиц в 2D-наноструктурах позволяет управлять их спектрами пропускания и отражения в видимом диапазоне. Установлено, что ответственными за длинноволновый сдвиг максимума полосы поверхностного плазмонного резонанса поглощения при увеличении поверхностной плотности металла являются 2D электродинамические взаимодействия между металлическими наночастицами, т.е. когерентное переоблучение частицами друг друга.

- Показано, что собственное поглощение в фуллереновой матрице, в которую внедрены плазмонные наночастицы с высокой концентрацией ( $\text{Au-C}_{60}$  и  $\text{Cu-C}_{60}$ ), приводит к ослаблению коллективных электродинамических взаимодействий между металлическими наночастицами, что проявляется в подавлении концентрационной зависимости спектрального положения максимума полосы поверхностного плазмонного резонанса поглощения.

- На основании спектральных данных и результатов теоретического анализа (квазикристаллическое приближение теории многократного рассеяния и метод самосогласованного поля) показано, что формирование квазиодномерных плазмонно-фотонных кристаллов, в которых плотноупакованные монослои плазмонных наночастиц разделены диэлектрическими слоями субволновой толщины относительно максимума полосы плазмонного резонанса, позволяет управлять спектрами пропускания, отражения и поглощения таких систем за счет варьирования условий межслойной интерференции.

- Обнаружено, что в слоистых наноструктурах  $\text{Ag-KCl}$ ,  $\text{Cu-KCl}$ ,  $\text{Ag-Na}_3\text{AlF}_6$  и  $\text{Ag-SiO}$  увеличение числа монослоев плазмонных наночастиц, разделенных четвертьволновыми диэлектрическими пленками, приводит к увеличению оптической плотности в максимуме полосы поверхностного плазмонного резонанса поглощения, превышающему результат прямого суммирования оптических плотностей составляющих монослоев, что обусловлено влиянием на спектральные свойства структуры коллективных электродинамических взаимодействий между плотноупакованными монослоями металлических наночастиц и выполнением в указанных структурах условий для деструктивной интерференции.

- Экспериментально показано, что наличие наночастиц серебра в гибридных наноструктурах на основе металлофталоцианинов ( $\text{Ag-CuPc}$ ,  $\text{Ag-NiPc}$ ) приводит к существенному возрастанию оптической плотности органической компоненты в спектральном диапазоне  $\lambda = 600-800$  нм, которая достигает наибольших значений при сопоставимости толщины органической пленки и размеров плазмонных наночастиц. Установлено, что оптимизация условий для этого эффекта, обусловленного проявлением

ближнепольных взаимодействий, может достигаться путем изменения топологии гибридной наноструктуры.

- С использованием методов фемтосекундной транзистентной спектроскопии обнаружен и исследован ряд специфических закономерностей: 1) для монослоев плазмонных наночастиц Ag зависимость амплитуды изменений наведенной оптической плотности  $\Delta D$  от толщины разделительных диэлектрических промежутков между монослоями ( $l$ ) является немонотонной, что связано с проявлением эффектов «продольного» фотонного ограничения в металло-диэлектрической системе; 2) в гибридной наноструктуре Ag-CuPc наведенное просветление появляется как в спектральной области полосы плазмонного поглощения, так и в области электронного поглощения органической пленки, что обусловлено плазмон-зависимой модификацией спектрально-кинетических свойств тонкой органической пленки в присутствии плазмонных наночастиц.

- В результате, обоснованные закономерности управления спектрами пропускания и отражения в образцах плотноупакованных монослоев плазмонных металлических наночастиц в различных матрицах, а также многослойных структур на основе плотноупакованных монослоев, разделенных диэлектрическими слоями различной толщины, использованы для разработки и применения селективных поглощающих антиотражающих покрытий и отрезающих фильтров.

**4. Обоснованность и достоверность выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации.** Достоверность и обоснованность методик получения и контроля качества образцов различной топологии, а также всей совокупности экспериментальных данных, полученных с использованием разнообразных современных методов (стационарная и время-разрешенная спектроскопия, фемтосекундная транзистентная спектроскопия, атомно-силовая микроскопия и др.) не вызывает сомнений. К достоинствам работы следует также отнести использование теоретических расчетов по моделированию оптических характеристик плазмонных наночастиц и наноструктур, результаты которых были использованы для сопоставления с экспериментальными данными. В целом полученные результаты и их интерпретация достаточно полно обсуждены и аргументированы.

**5. Научная, практическая, экономическая и социальная значимость результатов диссертации.**

*Научная значимость результатов* состоит в следующем: 1) Установлено существенное увеличение концентрационного длинноволнового сдвига максимума полосы поверхностного плазмонного резонанса поглощения плотноупакованного монослоя наночастиц Ag по сравнению с отдельными сферическими частицами таких же размеров при увеличении показателя преломления матрицы. 2) Обосновано, что наличие поглощения в фуллереновой матрице приводит к ослаблению 2D электродинамических взаимодействий между металлическими наночастицами в плотноупакованных наноструктурах Au-C<sub>60</sub> и Cu-C<sub>60</sub>, что проявляется в подавлении концентрационной зависимости спектрального положения максимума полосы поверхностного плазмонного резонанса поглощения. 3) Показано, что в гибридных наноструктурах на основе металлофталоцианинов и наночастиц Ag усиление локального поля вблизи поверхности плазмонных наночастиц на расстояниях, сравнимых с их размерами, проявляется в существенном возрастании значений оптической плотности в

длинноволновом относительно полосы плазмонного резонанса диапазоне. 4) Установлено, что для гибридных наноструктур Ag-CuPc регистрируемое пикосекундное просветление в области длинноволновых полос электронного поглощения CuPc и его динамика обусловлены изменением состояния электронной подсистемы плазмонных наночастиц в результате их возбуждения фемтосекундными импульсами и последующей термализации электронов в самих наночастицах.

**Практическая значимость результатов** диссертационной работы состоит в следующем: 1) Обоснованные закономерности управления спектрами пропускания и отражения плазмонных и плазмонно-фотонных наноструктур за счет направленной вариации их конструктивных характеристик использованы для разработки селективных поглощающих антиотражающих покрытий и отрезающих фильтров. 2) Оптимизация амплитуды нелинейно-оптического отклика многослойной плазмонно-фотонной наноструктуры при возбуждении фемтосекундными лазерными импульсами в условиях «продольного» фотонного ограничения может быть использована при разработке новых типов быстродействующих полностью оптических модуляторов и переключателей. 3) В рамках выполнения международного проекта Ф20ЕА-006 «Ближнеполевые межчастичные взаимодействия и динамика оптического отклика гибридных металл-полупроводниковых наноструктур на нано- и фемтосекундное лазерное возбуждение» на базе разработанных гибридных структур с регулируемым уровнем допирования плазмонными наночастицами и установленных корреляций их спектральных и микрофизических свойств осуществляется разработка новых функциональных материалов для нанофотоники и оптоэлектроники, удовлетворяющих требованиям высокой чувствительности к световым воздействиям и спектральной селективности. 4) На основе слоисто-периодических систем Ag-Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>, содержащих плотноупакованные слои наночастиц серебра и разделительные диэлектрические слои Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> субволновой толщины, предложены конструкции многослойных поглощающих антиотражающих покрытий, действие которых основано на эффектах межслойной интерференции и поверхностного плазмонного поглощения.

Диссертационная работа Замковца А.Д. является целенаправленным и завершенным этапом исследований наноструктур различного состава и топологии. Разработанные в ходе ее выполнения принципы создания многослойных антиотражающих покрытий, действие которых основано на эффектах межслойной интерференции и поверхностного плазмонного поглощения, использованы в ГНПО «Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника» для устранения фоновой засветки и повышения интенсивности регистрируемых сигналов при исследовании фотопроводимости тонких пленок полупроводниковых материалов. Кроме того, созданные и оптимизированные коротковолновые отрезающие фильтры для ИК области спектра ( $\lambda = 30 \div 100$  мкм) использованы в ГНУ «Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова Национальной Академии Наук Беларуси» для устранения фонового излучения при проведении исследований в рамках международного проекта «Фотосенсибилизация наноструктурированных биоактивных молекулярных систем».

#### **6. Опубликованность результатов диссертации в научной печати.**

Основные результаты диссертации и положения, выносимые на защиту, достаточно полно представлены в 33 статьях, опубликованных в научных изданиях, соответствующих п.

19 Положения о присуждении ученых степеней и присвоении ученых званий в Республике Беларусь, в 33 статьях в других изданиях и сборниках научных трудов и материалов научных конференций, а также в 2-х патентах на изобретение и в 26 тезисах докладов на конференциях (всего 94 наименования). Работы Замковца А.Д. по резонансным взаимодействиям оптического излучения с плотноупакованными монослоями плазмонных наночастиц, а также со слоистыми структурами, характеризующимися наличием плазмонных резонансов и субволновой периодичности, известны научному сообществу в Беларуси и за рубежом.

#### **7. Соответствие диссертации требованиям ВАК.**

Оформление диссертации (разбивка по главам, список использованных источников и собственных работ, представление рисунков и таблиц и т.д.) выполнено в соответствии с требованиями ВАК. Результаты диссертации изложены грамотным научным языком, последовательно и логично.

**8. Соответствие научной квалификации соискателя ученой степени, на которую он претендует.** Содержание диссертационной работы Замковца А.Д. отражает личный вклад автора в опубликованные материалы, на основе которых написана диссертация. Вклад автора состоит в постановке задач исследования, изготовлении и оптимизации параметров исследованных наноструктур различной топологии, проведении ключевых экспериментов, обобщении и интерпретации полученных данных, участии в планировании теоретических расчетов и их сопоставлении с экспериментальными результатами, а также в непосредственном участии в подготовке и написании всех публикаций и представления результатов на научных конференциях. На основании анализа содержания диссертации, уровня представления и обсуждения результатов, а также аргументации и обоснованности сделанных на их основе выводов можно считать, что ее автор, Замковец А.Д., является сложившимся высококвалифицированным специалистом в области спектроскопии наноразмерных структур различной топологии, характеризующихся наличием плазмонных резонансов и субволновой периодичности. Научная квалификация автора диссертации вполне соответствует квалификации соискателя искомой ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.05 – оптика.

#### **9. Замечания по диссертации.**

1. Подпись к Рис. 3.25 «Структура молекулы фуллерена» не совсем правомерна. Скорее всего, это результат компьютерного моделирования структуры фуллерена.

2. На стр. 91 формула (3.1) приведена после утверждения «Известно» без соответствующей ссылки.

3. Не совсем ясно наличие стрелок в структурной формуле молекулы NiPc, приведенной на Рис. 5.7.

4. В тексте встречается англоязычное слово «конфайнмент», хотя в русском варианте следует употреблять «ограничение».

5. Несмотря на многие достоинства рассматриваемой диссертационной работы, приведенные основные выводы можно было бы представить меньшим числом и лаконичнее (без потери главной сути и значимости).

6. В тексте диссертации встречаются грамматические и смысловые неточности.

- Например, на стр. 17: «друдевская» модель диэлектрической проницаемости, «вектор электромагнитной индукции направлен противоположно вектору напряженности внешнего электромагнитного поля...».

- На стр. 57: подпись к Рис. 3.3: «электронно-микроскопический снимок» - более корректным представляется «изображение монослоя наночастиц, полученное с помощью электронного микроскопа». Это же замечание относится и к подписи к Рис. 4.9.

- На стр. 106: «были записаны спектры отражения» - более корректным представляется «были измерены спектры отражения».

- На стр. 172: Рассуждения автора в предложении «При этом возросшая в разделенной плазмонными частицами на две половинки органической пленке добавка в эффективное поглощение за счет локального поля вблизи поверхности плазмонных наночастиц уменьшается» были бы более понятными при наличии некоторой схемы, иллюстрирующей рассматриваемые эффекты.

Приведенные замечания, однако, не влияют на общую высокую оценку уровня диссертационной работы.

#### **10. Выводы.**

Диссертационная работа Замковца Анатолия Дмитриевича «Резонансные взаимодействия оптического излучения с плазмонными наноструктурами и слоистыми средами», представляет собой завершенную квалификационную работу, соответствует требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям, установленным главой 3 «Положения о присуждении ученых степеней и присвоении ученых званий в Республике Беларусь», и содержит новые результаты по экспериментальному и теоретическому исследованию закономерностей и механизмов резонансного взаимодействия оптического излучения с плотноупакованными монослоями плазмонных наночастиц, а также со слоистыми структурами, характеризующимися наличием плазмонных резонансов и субволновой периодичности, как основы новых типов функциональных нано- и микроструктурированных материалов для оптических, оптоэлектронных и коммуникационных применений.

Автор диссертационной работы, Замковец Анатолий Дмитриевич, несомненно, заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.05 – оптика по совокупности *новых научно-обоснованных экспериментальных и теоретических результатов, а именно:*

- Разработка и оптимизация состава и морфологии образцов плотноупакованных монослоев плазмонных металлических наночастиц в различных матрицах, а также многослойных структур на основе плотноупакованных монослоев, разделенных диэлектрическими слоями различной толщины.

- Экспериментальное исследование и теоретический анализ причин изменения спектров пропускания и отражения в видимом диапазоне для металлических наночастиц в 2D-наноструктурах (проявление 2D электродинамических взаимодействий между металлическими наночастицами, т.е. когерентное переоблучение частицами друг друга).

- Обнаружение и исследование факторов, определяющих оптические свойства фуллереновых матриц (Au-C<sub>60</sub> и Cu-C<sub>60</sub>) с внедренными плазмонными наночастицами

(эффекты ослабления коллективных электродинамических взаимодействий между металлическими наночастицами в составе матриц).

- Экспериментальное обоснование изменения оптических свойств гибридных наноструктур на основе металлофталоцианинов с внедренными наночастицами серебра в (Ag-CuPc, Ag-NiPc), обусловленного проявлением ближнепольных взаимодействий.

- Обнаружение и интерпретация специфических закономерностей при исследовании методами фемтосекундной транзистентной спектроскопии оптических свойств наноструктур различной топологии: монослоев плазмонных наночастиц Ag, многослойных структур на основе плотноупакованных монослоев, разделенных диэлектрическими слоями, и гибридных наноструктур Ag-CuPc (эффекты «продольного» фотонного ограничения в металлодиэлектрических системах, плазмон-зависимая трансформация спектрально-кинетических свойств тонкой органической пленки в присутствии плазмонных наночастиц).

- Разработка, создание и применение селективных поглощающих антиотражающих покрытий и отрезающих фильтров.

Совокупность полученных в диссертации результатов создает основу нового научного направления – фотоника металлических плазмонных наноструктур на основе плотноупакованных монослоев плазмонных наночастиц, а также слоистых структур с эффектами плазмонных резонансов и субволновой периодичности, и представляет собой серьезный вклад в развитие современной спектроскопии плазмонных наноструктур.

Автореферат соответствует основному содержанию диссертации.

Доктор физико-математических наук, профессор  
профессор кафедры технической физики  
факультета информационных технологий и робототехники  
Белорусского национального технического университета (Беларусь),  
Профессор Технического университета Хемнитца (Германия)  
(шифр научной специальности 01.04.05)

14/11/2022

Э.И. Зенькевич

Данные об авторе отзыва:

Зенькевич Эдуард Иосифович

Доктор физико-математических наук, профессор

Профессор кафедры технической физики

Адрес:

Белорусский национальный технический университет

220013, Республика Беларусь,

г. Минск, Пр. Независимости, 65, корпус 11 а

Контакты:

Эл. почта: zenkev@tut.by

Тел. сл. +375 017 293 9123, тел. моб. +375 33 6007013



Я, Зенькевич Эдуард Иосифович, даю согласие на публикацию данного отзыва в открытом доступе на официальном сайте Института физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси в сети Интернет.

14/11/2022



Э.И. Зенькевич