

Отзыв официального оппонента

о диссертации А.А. Ерминой "Структурные и оптические свойства функционального композита на основе монокристаллического кремния и наночастиц серебра", представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 - Физика конденсированного состояния

Диссертация А.А. Ерминой посвящена созданию и изучению физических свойств *новых* композиционных оптических материалов "металл-полупроводник", обладающих плазмонами. Задачи диссертационной работы *актуальны*, представляют значительный *научный* интерес для физики конденсированных сред и имеют *практическую значимость* для наноплазмоники, использующей свойство плазмонов аномально усиливать действующее поле в оптических процессах. Результаты работы включают разработку технологии *новых* композитов, исследование их оптических свойств, а также изучение гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) света молекулами, адсорбированными на поверхности созданных композитов.

Текст диссертации включает введение, шесть глав и заключение. Обсуждению оригинальных результатов предшествует содержательный обзор (гл. 1) принципов наноплазмоники и некоторых ее приложений в контексте задач диссертационной работы. В других главах описываются полученные результаты, касающиеся технологии (гл. 2), диагностики (гл. 3), численного моделирования оптических спектров (гл. 4), а также экспериментов по плазмонной оптической спектроскопии (гл. 5) и ГКР света молекулами красителей (гл. 6).

Новые оптические нанокompозиты созданы на основе традиционных для ФТИ материалов микроэлектроники - кристаллического кремния и серебра. Удачен выбор компонентов композита: во всем видимом диапазоне оба материала слабо поглощают свет, а плазмоны наночастиц серебра имеют рекордно высокую добротность. Четко определены физико-химические принципы приготовления композитов (гл. 2). Способ приготовления, защищенный патентом на изобретение, относительно прост для понимания. Сначала путем гальванического осаждения серебра из раствора $\text{AgNO}_3 : \text{HF}$ на поверхности кремния при обычных температурах создается островковая пленка Ag, представляющая собой первый (I) тип композита Ag/Si. При ее отжиге последовательно получают нанокompозиты двух других типов: (II) шарообразные частицы Ag на поверхности Si при умеренных температурах и (III) многогранные частицы Ag, внедренные в кристалл Si, при высоких температурах. Принципиально то, что анизотропия формы серебряных наночастиц в композитах III определяется кристаллографией поверхности кремния.

В главе 3 методами диагностики визуально определены форма и размеры частиц Ag, а также морфология поверхностных композитов Ag/Si. Исчерпывающую

информацию об этом дают, в частности, одиннадцать рисунков в гл. 3, каждый из которых включает несколько РЭМ-изображений композитов трех типов (I-III), полученных при разных условиях (концентрации исходного раствора, температуре отжига и т.п.). Особый интерес представляет набор РЭМ-изображений ямок (рис. 3.12 и 3.18), остающихся на поверхности Si после удаления серебра. Этим надежно доказано образование проникающих в кристалл серебряных частиц, грани которых совпадают с низкоиндексными кристаллографическими плоскостями кремниевой подложки.

Три главы диссертации (главы 4-6) посвящены физическим исследованиям, которые проводились экспериментальными и вычислительными методами для композитов каждого типа I-III по-отдельности. В главе 4 для островковых пленок серебра (тип I) из измеренных спектров полного отражения и эллипсометрии при разных углах падения найдены комплексные компоненты псевдопроницаемости в модели с плоской границей раздела. Макроскопическая оптическая анизотропия массива наночастиц Ag в поверхностных композитах типа II подтверждена измерениями коэффициентов отражения света с линейными поляризациями p и s . Для внедренных в кристалл наночастиц Ag (тип III) установлена однозначная связь формы частиц, образующихся в виде неправильных многогранников, с кристаллографией поверхности кремниевой подложки. По изменению оптических спектров установлена медленность деградации композитов.

Представленный в главе 6 анализ ГКР молекулами красителей на поверхности композитов Ag/Si представляется вполне самостоятельным по содержанию и полным исследованием. В абсолютных единицах получены оценки усиления локального поля и интенсивности ГКР. Последняя оценивалась по интенсивности линии КР характеристического валентного колебания с частотой 1620 см^{-1} молекул красителя (бриллиантового зеленого). Для сравнения исследовано также ГКР на том же характеристическом колебании структурно схожего красителя (кристаллического фиолетового). Плазмонное усиление ГКР и действующего поля, зарегистрированные на композитах типа III, несколько превышает обычные значения, при этом наибольшее усиление наблюдалось для удлинённых частиц Ag в форме "лодка". Фактически реализован спектроскопический ГКР-метод анализа сверхмалых количеств вещества с помощью созданных композитов Ag/Si многоразового применения.

Главы 2, 3, 5 и 6 сами по себе могли бы составить содержание полноценной диссертации, включающей разделы "технология->диагностика->оптические исследования->ГКР". Однако в дополнение к перечисленному в главе 4 на основе расчетов, выполненных итерационными методами вычислительной физики, детально объясняются структура частиц и оптические свойства композитов. Эти результаты используются для интерпретации спектроскопических данных.

Основные результаты работы заключаются в следующем:

1. Оригинальным методом на поверхности кристаллического кремния при нагреве последовательно созданы композиты трех типов Ag/Si с наночастицами серебра, обладающими высокодобротными плазмонами (метод запатентован).

2. Проведена подробная характеристика композитов Ag/Si разных типов, визуализированы форма и размеры частиц серебра, а также морфология композитов.

3. Методами оптической спектроскопии доказано наличие макроскопической анизотропии плазмонов в композитах с многогранными наночастицами Ag.

4. Композиты Ag/Si применены в качестве функциональных материалов для реализации ГКР на молекулах красителей. Получено усиление ГКР по интенсивности до семи порядков величины, которое обеспечило существенное уменьшение порога детектирования малых количеств молекул. Эта часть имеет признаки метода спектрального ГКР-анализа при использовании подложек Ag/Si, поддерживающих плазмоны.

5. С помощью коммерческих пакетов выполнено численное моделирование структуры Ag частиц и оптических свойств композитов Ag/Si. В результате вычислен коэффициент усиления действующего поля. Эти расчеты полезны с точки зрения электродинамики композитов, хотя на данном этапе их значение скорее эвристическое.

Все результаты, ориентированные на разработку оригинальной технологии оптических нанокомпозитов, на изучение их оптических свойств и возможные приложения, являются *новыми*. Есть основания ожидать, что обнаружение наночастиц типа III может оказаться общим для поверхностных композитов «благородный металл-полупроводник».

Представленные в диссертации исследования выполнены на высоком научном уровне с использованием уникальных структур Ag/Si для резонансной и поляризационной спектроскопии плазмонов и с проведением расчетов для их интерпретации. Полученные результаты свидетельствуют о квалификации диссертанта в создании функциональных материалов и их плазмонной спектроскопии, включая приложение в ГКР для обнаружения сверхмалых количеств вещества. Диссертационная работа проиллюстрирована большим хорошо подобранным графическим материалом. Текст написан понятным языком, автор демонстрирует владение терминологией смежных областей. Минимальное число стилистических погрешностей вряд ли стоит отдельно обсуждать.

Имеются замечания:

1) Для композитов Ag/Si в диссертации получены абсолютные оценки усиления действующего поля (путем численного расчета) и интенсивности ГКР

(спектроскопически) до семи порядков величины. Эти оценки несколько превышают значения, известные для эффектов усиления в статистически неоднородных системах с плазмонами. Было бы полезно обсудить этот факт для более глубокого понимания механизмов усиления поля в композитах Ag/Si.

Автор диссертации, по-видимому, преувеличивает значение «горячих точек» (сингулярностей поверхности серебряных частиц) для резонансного усиления поля, которое должно усредняться по ансамблю частиц. Эффекту "горячих точек" препятствуют их сверхлокализация, малая концентрация и неоднородное уширение спектра плазмонов. Однако сделанные в диссертации оценки указывают на актуальность анализа плазмонов в неправильных металлических многогранниках, который в литературе пока отсутствует.

2) По понятным причинам на данном начальном этапе исследований случайных ансамблей многогранных наночастиц отсутствует статистика, касающаяся параметров частиц или/и распределения частот локализованных на них плазмонов. Тем не менее в диссертации следовало бы явно указать, какие "затравочные" статистические параметры серебряных наночастиц и в какой форме были заложены в итерационные расчеты, выполненные в главе 4.

3) В диссертации приведены оценки усиления действующего поля, формула (4.9), и интенсивности ГКР, формула (6.1). Оба коэффициента усиления обозначены одним символом "КУ", но их физический смысл и точность разные. Первый (на уровне 10^7 - 10^9) найден численно в отсутствие молекул при большом числе предположений. Второй (оцененный на уровне 10^7 на основе эксперимента) предполагает усиление ГКР при однородной концентрации молекул аналита по объему. На самом деле на этот результат могут влиять характер адсорбции молекул и их неоднородное распределение в ближнем поле плазмонов. Нет сомнения, что полученные в диссертации оценки, особенно экспериментальные, близки к истинным значениям. Но не исключена их некоторая корректировка (не влияющая на выводы диссертации) при учете неоднородности и стохастичности изучаемых систем.

4) В подписях к некоторым рисункам в диссертации, например, в главах 5 и 6, и в автореферате не указано четко теоретическое или экспериментальное происхождение данных.

Эти замечания ни в коей мере не затрагивают научное содержание диссертации.

Представленная диссертация свидетельствует о высокой научной квалификации автора, его умении ставить и решать задачи в области технологии плазмонных композитов и физики конденсированного состояния. Диссертационная работа А.А. Ерминой в целом представляет собой единое, в достаточной степени глубокое и законченное исследование. Результаты опубликованы в 9 статьях, защищены

патентом и хорошо известны научной общественности по докладам на многих конференциях. Разработки автора имеют перспективы для постановки новых задач технологии и наноплазмоники композитов «металл-полупроводник».

Автореферат правильно и полно отражает содержание диссертации.

Считаю, что диссертационная работа Ерминой Анны Андреевны "Структурные и оптические свойства функционального композита на основе монокристаллического кремния и наночастиц серебра" отвечает всем требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 "Физика конденсированного состояния" согласно Положению о присуждении ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, а ее автор Ермина Анна Андреевна заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата физико-математических наук.

Официальный оппонент:

Кособукин Владимир Артемович

доктор физико-математических наук, профессор
специальность 01.04.07 - физика твердого тела

главный научный сотрудник,

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН

194021, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26; телефон +7 (953) 165-13-84

Vladimir.Kosobukin@mail.ioffe.ru

20 мая 2026 года



Подпись Кособукина В.А. удостоверяю
зав.отделом кадров ФТИ им.А.Ф.Иоффе

Н.С. Буценко