ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ

194021, С.-Петербург, ул. Хлопина, 8, корп. 3, лит. А
Телефон (факс): (812) 297-2145
www.spbau.ru
ОКПО 59503334, ОГРН 1027802511879
ИНН/КПП 7804161723/780401001

УТВЕРЖДАЮ
Ректор СПбАУ РАН им. Ж.И. Алферова
к.х.н.
Наумов А.Р.
«04» 06 2025
м.п.

Заключение организации, в которой выполнена работа

федерального государственного бюджетного учреждения высшего образования и науки «Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет имени Ж.И. Алферова Российской академии наук» о диссертационной работе **Лебедева Дениса Владимировича «Методы управления оптическим излучением и ионным транспортом в наносистемах: неупругое туннелирование электронов и твердотельные нанопоровые мембраны»**, представленной на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.2. «Приборы и методы экспериментальной физики» (ранее 01.04.01)

Диссертационная работа «Методы управления излучением и ионным транспортом в функциональных наносистемах: локальные источники света на основе неупругого электронного туннелирования и твердотельные нанопоровые мембраны» выполнена в лаборатории Возобновляемых источников энергии СПбАУ им. Ж.И.Алферова. В период подготовки работы соискатель Лебедев Денис Владимирович являлся старшим научным сотрудником федерального государственного бюджетного учреждения высшего образования и науки «Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет имени Ж.И. Алферова Российской академии наук».

В 2012 г. Лебедев Д.В. защитил диссертацию на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.17 «Физическая химия, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества» в казанском физико-техническом институте им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН.

Актуальность диссертационной работы.

Развитие технологий за последние несколько десятков лет привело к стремительному увеличению числа методов создания и исследования наноструктур. Современные нанотехнологии нашли применение во многих областях таких как вычислительная техника, медицинские приложения, энергетика, квантовые технологии и многие другие. Переход к исследованию и применению наномасштабных объектов на практике связан с проявлением различных размерных эффектов, несущих новые функциональные приборные свойства. В работе Лебедева Д.В. рассматриваются новые подходы исследования электронного и ионного транспорта на наномасштабе.

На сегодняшний день существует задача создания наноразмерного электроуправляемого источника оптического излучения для фотонных интегральных схем. Таким элементом могут стать источники на основе эффекта излучения света при неупругом туннелировании электронов (НТЭ). Генерация фотонов из области туннельного контакта возможна благодаря открытию неупругого канала туннелирования электронов через потенциальный барьер. Сам по себе этот процесс обладает крайне низкой квантовой эффективностью (1 фотон на 10^4 – 10^6 туннелирующих электронов). Наиболее распространенные решения, применяемые для генерации света в туннельном контакте, содержат последовательность плазмонных и диэлектрических слоев "металл-диэлектрик-металл" (МДМ), которые объединены с оптическими наноантеннами, увеличивающими квантовую эффективность. Такие структуры, в перспективе, могут показать внутреннюю квантовую эффективность на уровне до 10 % из-за высокой локальной плотности оптических состояний (превышающей ЛПОС в вакууме в более, чем 10^5 раз) благодаря высокой локализации электромагнитного поля. На практике наибольшая квантовая эффективность излучения была достигнута в работе и составила порядка 2%. Более того, источник на основе НТЭ, благодаря малой инерционности квантового процесса, может работать импульсно на частотах 1 ГГц и выше. Применение туннельного перехода в качестве источника оптического сигнала позволит с одной стороны — снизить общее

энергопотребление, уменьшив количество компонентов в системе и сняв необходимость в отдельном модуляторе, а с другой стороны — увеличит надежность и стабильность электрооптических схем, упростив технологический процесс их изготовления. Таким образом исследование закономерностей транспорта электронов через туннельный наноконтакт актуально для создания нового класса оптоэлектронных интегральных схем.

В отличие от микроэлектроники, где в качестве носителя заряда выступают электроны, в живых системах электрический заряд переносится анионами и катионами. Благодаря развитию современных технологий в последние годы существенно возросло количество исследований, связанных с изучением ионного транспорта в микро- и нанопорах. Такие исследования имеют важные фундаментальные и прикладные значения в различных областях науки и техники. К ним можно отнести разделение смесей и получение чистых веществ, электрохимическое преобразование энергии, разработку биохимических сенсоров и др. На сегодняшний день большой интерес вызывает изучение молекулярного и ионного транспорта в биомиметических микрофлюидных системах, содержащих нанопоры и наноканалы. Одним из наиболее перспективных направлений применения микро- и нанофлюидных систем являются бионинженерные технологии. Биологические нанопоры могут эффективно регулировать транспорт ионов/молекул через клеточную мембрану благодаря своей геометрической форме и белковому составу поверхности. Создавая искусственные аналоги биологических микро- и нанопор можно эффективно исследовать механизмы транспорта в таких системах, не прибегая к работе с живыми клеточными культурами. Ключевой особенность при таких исследованиях является возможность управления транспортом ионов через нанопору. Управляемый транспорт ионов через наноры может быть реализован в результате вариации структуры пор (их геометрии и физико-химических свойств поверхности) или внешнего воздействия (трансмембранным потенциалом, внешним электрическим полем, водородным показателем раствора, температурой, излучением др.). Также в настоящее время активно изучается влияние электромагнитного поля и заряда на селективные свойства мембран и нанопор, разделяющих растворы электролитов с различными концентрациями, ввиду наличия многочисленных практических приложений. Актуальность создания синтетических аналогов ионных каналов и насосов клеточных мембран с целью изучения принципов их работы и использования в различных приложениях подтверждают недавние исследования в работах. На сегодняшний день микро- и нанофлюидные технологии имеют не только важное значение с точки зрения фундаментальной науки, но и вполне конкретные практические приложения в области биомедицины и генной инженерии.

Использование методов литографии пучками заряженных частиц (электронов и ионов) открывает широкие возможности по созданию микро- и нанопор (а также наноканалов), а также расположенных в них наноструктр сложной формы и заданного функционала. Объединение методов современной нанофабрикации с микро- и нанофлюидной технологией делает возможным создание устройств, в которых реализовано управление транспортными свойствами молекул и ионов, что чрезвычайно актуально при создании систем lab-on-a-chip с расширенным функционалом и областями применения.

Таким образом, тема диссертации, направленная на создание методов и исследование усиления генерации света из локальных туннельных контактов и управления транспортом ионов через твердотельные нанопоры для функциональных наносистем оптоэлектроники, нанофотоники и биосенсорики является **актуальной.**

По итогам рассмотрения диссертации принято следующее заключение:

Личное участие соискателя ученой степени в получении результатов, изложенных в диссертации.

Диссертация Лебедева Д.В. является самостоятельной и оригинальной исследовательской работой, вклад автора диссертации в которую был определяющим. Данная работа является результатом многолетних исследований автора в области изучения электронного транспорта через туннельный контакт, а также в исследовании ионного транспорта через твердотельную нанопору. Экспериментальные результаты, изложенные в диссертации, а также их интерпретация и объяснение проводились автором лично, либо при его непосредственном участии.

Степень достоверности результатов.

Достоверность полученных результатов обеспечивается адекватным выбором методик измерения и процедур анализа экспериментальных данных, современными методами диагностики и создания объектов исследования (включая сканирующую зондовую и электронную микроскопию, оптическую и электронную литографию, методы оптической спектроскопии, электрохимические методы анализа и пр.), корректным выбором моделей и применением численного моделирования, воспроизводимостью экспериментальных результатов. Результаты находятся в соответствии с данными, полученными и признанными мировым научным сообществом. Основные положения и

выводы диссертации доказаны экспериментально и подтверждены теоретическими расчетами.

Новизна исследований, полученных результатов и выводов заключается в следующем:

– Впервые с помощью прямой регистрации излучения и анализа вольт-амперных характеристик туннельного контакта экспериментально установлено однозначное соответствие перегиба на кривой зависимости тока от напряжения и излучения света при неупругом туннелировании электронов при данном напряжении.

– Впервые получены гибридные плазмонные Si/Au наноантенны методом СТМ нанолитографии. Показано, что такие структуры обладают повышенной плотностью оптических состояний, что делает их перспективными для использования в качества наноразмерных электроуправляемых источников оптического излучения.

– Было проведено оригинальное исследование процесса неупругого туннелирования электронов через плазмонные наноструктуры находящиеся в упорядоченных массивах, полученных методом фемтосекундной лазерной печати. Впервые наблюдалось излучение индуцированное неупругим туннелированием электронов в двух оптических диапазонах видимой и ближней ИК области оптического спектра. При этом разным диапазонам соответствовали оптические моды различной природы (собственные и коллективные резонансы).

– Впервые, за счет управления кристаллической структурой A3B5 материалов, создан наноразмерный электроуправляемый источник оптического излучения, интегрированный в нановолновод. Данный подход позволяет решить проблему эффективного ввода в волновод излучения от наноразмерных источников света.

– Разработанные в ходе исследования методики изучения ионного транспорта через нанопоры позволили впервые наблюдать обратимое изменение ионной проводимости мембран из волокон оксида алюминия, покрытых проводящим слоем углерода, под действием внешнего электрического поля.

– Впервые было показано, что оптическое излучения широкого спектрального диапазона с рекордно низкой интенсивностью (35 мВт/см^2) способно увеличивать ионную проводимость твердотельной единичной нанопоры за счет захвата носителей поверхностными энергетическими состояниями.

Научная значимость работы Лебедева Д.В.

– Реализована методика непрямого наблюдения оптического излучения индуцированного неупругим туннелированием электронов с помощью регистрации и анализа ВАХ туннельного контакта.

– Методами СТМ-Л и СТС визуализирована локальная плотность оптических состояний золотой наноантенны в форме диска. Показано, что экспериментальные данные находятся в согласии с результатами численного моделирования собственных оптических мод данной структуры.

– Разработана методика СТМ нанолитографии, с помощью которой созданы гибридны Si/Au наноантенны. Показано, что полученные структуры могут эффективно генерировать оптическое излучение при контакте с СТМ зондом в двух режимах. При низких напряжениях смещения (менее 3 В) излучение происходит за счет эффекта НТЭ, а при высоких (более 3 В) наблюдается электролюминесценция наноструктурированного кремния.

– Исследованы упорядоченные массивы золотых наноструктур (нанобампов), полученных методом фемтосекундной лазерной печати. Показано, что данные структуры могут быть основой для создания перестраиваемого (в видимом и ближнем ИК спектральных диапазонах)электроуправляемого источника излучения на основе эффекта НТЭ.

– Реализован нанормазмерный электроуправляемый источник оптического излучения, интегрированный в GaP волновод. Были исследованы ННК GaP с переменной кристаллической структурой, зависящей от типа легирования атомами Si или Be, что позволило управлять эмиссионными свойствами и связывать рождаемый свет непосредственно с волноводной модой ННК, что перспективно для создания интегральных фотонных устройств на основе ННК.

– Реализована методика управления ионным транспортом в нанопористых мембранах с проводящим покрытием, с помощью приложения внешнего электрического поля. Экспериментально установлено, что изменение внешнего потенциала в диапазоне от –500 до +500 мВ приводит к изменению селективных свойств C-Nafen мембраны от катиона к аниону.

– Разработана методика создания единичных твердотельных нанопор на основе кремниевых чипов со свободноподвешенной мембраной SiN$_x$ толщиной от 25 нм.

– Реализована методика управления транспортом ионов через единичную твердотельную нанопору с помощью оптического излучения широкого спектрального

диапазона и относительно малой мощности. Показано, что ключевую роль в данном процессе играют фотоиндуцированные заряды на стенках поры.

Практическая значимость работ соискателя ученой степени.

Практическая значимость работы определяется всей совокупностью новых и важных результатов, содержащихся в диссертации. Результаты работы дополняют и расширяют существующие методики управления электронным и ионным транспортом на наномасштабе.

- Созданная в рамках работы методика непрямого детектирования оптического излучения из туннельного контакта может быть использована для анализа корректности работы наноразмерных оптических источников излучения на оптоэлектронных интегральных схемах.

- Результаты исследований локальной плотности оптических состояний плазмонных наноантенн различного типа, а также их внешней квантовой эффективности имеют важное значение для выбора геометрии и состава наноструктур при создании наноразмерных оптических источников излучения на основе НТЭ.

- Интеграция наноразмерных вставок с кристаллической фазой вюрцита в GaP полупроводниковый нановолновод в виде нитевидного нанокристалла позволяет создать электроуправляемый наноразмерный источник оптического излучения, работающий на основе эффекта НТЭ, что обеспечивает эффективный ввод излучения в волновод с малыми оптическими потерями.

- Возможность обратимого изменения ионной селективности нанопористых мембран с проводящей поверхностью может позволить повысить эффективность микро- и нанофильтрационных процессов.

- Разработана и апробирована методика изменения ионной проводимости единичной твердотельной нанопоры с помощью внешнего оптического излучения малой интенсивности. Данный подход является перспективным для создания нанопоровых биосенсоров нового поколения.

Рекомендации по применению результатов работы.

Возможными потребителями полученных в диссертации результатов могут быть организации, занимающиеся разработкой элементной базы для фотонных интегральных схем, оптических нановолноводов, биосенсоров, анализом и исследованием динамики конфармационной активности единичных биомолекул, мембранными технологиями. Результаты могут быть интересны таким организациям как Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский университет ИТМО, Федеральное государственное бюджетное научное учреждение "Научно-исследовательский институт биомедицинской химии имени В.Н. Ореховича", Федерального государственного бюджетного учреждения науки Государственный научный центр Российской Федерации Институт биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова Российской академии наук.

Общая оценка диссертации.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Во введении сформулированы цели и задачи исследования. Поставленные задачи решены в полном объёме, а цель работы достигнута. Диссертация хорошо оформлена, является логически связанной и написана языком, доступным широкому кругу специалистов.

Данная работа отвечает всем требованиям ВАК. Тематика работы, безусловно, является актуальной и востребованной. Основные положения, выносимые на защиту, являются обоснованными, достоверными и апробированными. Автор разработал новые методики для управления оптических излучением при неупругом туннелировании электронов и ионным транспортом в нанопре.

Полученные результаты были апробированы на ведущих российских и международных конференциях, а также обсуждались на множестве научных семинаров в ВУЗах и институтах РАН. По материалам диссертации опубликовано 25 печатная работа, в изданиях из перечня ВАК РФ. Основные положения и результаты исследования полностью отражены в опубликованных работах соискателя.

Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем.

Основное содержание диссертации опубликовано в 25 статьях в изданиях индексируемых в базах данных Web od Science, Scopus и РИНЦ и входящих в перечень ВАК.

1. Indirect Detection of the Light Emission in the Local Tunnel Junction / D. V. Lebedev [et al.] // Phys. Status Solidi RRL. — 2020. — Vol. 14, no. 3. — P. 1900607.
2. Femtosecond Laser-Printed Gold Nanoantennas for Electrically Driven and Bias-Tuned Nanoscale Light Sources Operating in Visible and Infrared Spectral Ranges / D. V. Lebedev [et al.] // J. Phys. Chem. Lett. — 2023. — Vol. 14, no. 22. — P. 5134—5140.
3. Scanning Tunneling Microscopy-Induced Light Emission and I(V) Study of Optical Near-Field Properties of Single Plasmonic Nanoantennas / D. V. Lebedev [et al.] // J. Phys. Chem. Lett. — 2021. — Vol. 12, no. 1. — P. 501—507.
4. Nanoscale Electrically Driven Light Source Based on Hybrid Semiconductor/ Metal Nanoantenna / D. V. Lebedev [et al.] // J. Phys. Chem. Lett. — 2022. — May. — Vol. 13, no. 20. — P. 4612—4620.
5. Electrically-Driven Light Source Embedded in a GaP Nanowaveguide for Visible-Range Photonics on Chip / D. V. Lebedev [et al.] // Adv. Opt. Mater. — 2024. — July. — Vol. 12, no. 25. — P. 2400581.
6. Focused ion beam milling based formation of nanochannels in siliconglass microfluidic chips for the study of ion transport / D. Lebedev [et al.] //Microfluidics and Nanofluidics. — 2021. — Vol. 25, no. 6. — P. 51.
7. Carbon Coated Alumina Nanofiber Membranes for Selective Ion Transport / V. S. Solodovnichenko [et al.] // Adv. Eng. Mater. — 2017. — Vol. 19, no. 11. — P. 1700244.
8. Ultra-Low Intensity Light-Driven Ionic Conductivity through a Plasmonic Nanopore / D. V. Lebedev [et al.] // ACS Appl. Nano Mater. — 2024. —Vol. 7, no. 14. — P. 16172—16181.
9. Registration of Functioning of a Single Horseradish Peroxidase Macromolecule with a Solid-State Nanopore / Y. D. Ivanov [et al.]// Int. J. Mol. Sci. — 2023. — Vol. 24, no. 21. — P. 15636.
10. Solid-State Nanopore-Based Nanosystem for Registration of Enzymatic Activity of a Single Molecule of Cytochrome P450 BM3 / Y. D. Ivanov [et al.] // Int. J. Mol. Sci. — 2024. — Vol. 25, no. 19. — P. 10864.
11. Enhancement of ionic conductivity in electrically conductive membranes by polarization effect / I. A. Kharchenko [et al.] // Electrochim. Acta. —2024. — Vol. 506. — P. 144994.
12. Coupled thermal analysis of carbon layers deposited on alumina nanofibres / V. S. Solodovnichenko [et al.] // Thermochim. Acta. —2019. — Vol. 675. — P. 164—171.

13. On the origin of membrane potential in membranes with polarizable nanopores / I. I. Ryzhkov [et al.] // J. Membr. Sci. — 2018. — Vol. 549.— P. 616—630.

14. Induced-Charge Enhancement of the Diffusion Potential in Membranes with Polarizable Nanopores / I. I. Ryzhkov [et al.] // Phys. Rev. Lett. —2017. — Vol. 119, no. 22. — P. 226001.

15. Registration of activity of a single molecule of horseradish peroxidase using a detector based on a solid-state nanopore / Y. Ivanov [et al.] //Biomeditsinskaya Khimiya. — 2024. — Vol. 70, no. 5. — P. 349—355.

16. Glass/Au Composite Membranes with Gold Nanoparticles Synthesized inside Pores for Selective Ion Transport / D. Lebedev [et al] // Materials.— 2020. — Vol. 13, no. 7. — P. 1767.

17. Experimental and Modelling Study of Ionic Selectivity in Carbon Coated Alumina Nanofiber Membranes / I. Ryzhkov [et al.] // Chemical Engineering Transactions. — 2017. — Vol. 60. — P. 253—258.

18. Влияние оптического излучения различной длины волны на транспортные характеристики тонких sin-мембран с интегрированными единичными нанопорами / П. Афоничева [и др.] // Письма в журнал технической физики. — 2023. — Т. 23, № 49. — С. 35—37.

19. Исследование фотоиндуцированных процессов в единичных твердотельных нанопорах с интегрированными плазмонными структурами / Н. Ваулин [и др.] // Физика твердого тела. — 2023. — Т. 12, № 65. — С. 2201—2204.

20. Формирование наноструктур Au/Si методом токовой литографии в сканирующем туннельном микроскопе / Д. Лебедев [и др.] // Письма в журнал технической физики. — 2022. — Т. 12, № 48. — С. 15—18.

21. Лебедев, Д. Композитные пористые стеклянные мембраны, содержащие золотые наночастицы, полученные методом лазерного осаждения металла из раствора / Д. Лебедев, И. Анфимова, Т. Антропова // Письма в журнал технической физики. — 2021. — Т. 17, № 47. — С. 6—9.

22. Создание микро- и наноканалов на поверхности кремниевых чипов методами оптической и ионной литографии / Д. Лебедев [и др.] // Научное приборостроение. — 2019. — Т. 29, № 4. — С. 57—61.

23. Preparation and ionic selectivity of carbon-coated alumina nanofiber membranes / D. V. Lebedev [et al.] // Pet. Chem. — 2017. — Vol. 57, no. 4. — P. 306—317.

24. Effect of Electric Field on Ion Transport in Nanoporous Membranes with Conductive Surface / D. V. Lebedev [et al.] // Pet. Chem. — 2018. —Vol. 58, no. 6. — P. 474—481.

25. Детектирование единичных биомолекул с помощью твердотельного нанопорового SiN/Si-сенсора / Н. Ваулин [и др.] // Физика и техника полупроводников. — 2024. — Т. 58, № 9. — С. 471—473.

В целом диссертационная работа Лебедева Д.В. на тему «Методы управления излучением и ионным транспортом в функциональных наносистемах: локальные источники света на основе неупругого электронного туннелирования и твердотельные нанопоровые мембраны», представленная на соискание ученой степени доктора физико-математических наук, является самостоятельным научным исследованием, представляющем научный и практический интерес. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Диссертация полностью отвечает паспорту специальности 1.3.2 «Приборы и методы экспериментальной физики», что полностью соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора физико-математических наук, а её автор – Лебедев Денис Владимирович заслуживает присуждения искомой ученой степени.

Диссертационная работа и настоящий отзыв рассмотрены и утверждены 11 июня 2025 г. на научным семинаре №1 центра нанотехнологий федерального государственного бюджетного учреждения высшего образования и науки «Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет имени Ж.И. Алферова Российской академии наук» .

Заключение составил:

д.ф.-м.н., в.н.с. лаб. ВИЭ СПбАУ им. Ж.И. Алферова Гудовских А.С.