

«УТВЕРЖДАЮ»

Зам. генерального директора

АО «Лыткаринский завод оптического стекла»



- А.Н. Игнатов

10.08.2015 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Шахгильдяна Георгия Юрьевича
«Фосфатные стекла, активированные наночастицами металлов и ионами
редкоземельных элементов», представленную на соискание ученой степени
кандидата химических наук по специальности 05.17.11 – Технология
силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

Прогресс, достигнутый в последние годы в области полифункциональных схем и устройств обработки, хранения и передачи информации на частотах оптического диапазона, работающих автономно или в системах, сопряженных с волоконно-оптическими линиями связи, в значительной степени обусловлен разработкой новых материалов для лазерных и нелинейно-оптических сред на основе оксидных стекол. Диссертационная работа Шахгильдяна Г.Ю. направлена на решение одной из актуальных проблем современного оптического материаловедения: научной разработке физико-химических основ синтеза и возможности модификации структуры фосфатных стекол в наномасштабе. Она посвящена исследованию процессов формирования наночастиц металлов (золота, серебра и меди) в матрице модифицированного лазерного фосфатного

стекла как при термообработке, так и при облучении сфокусированным пучком лазерного излучения, позволяющих инициировать нелинейно-оптические и люминесцентные свойства в локальном объеме стекла.

Рецензируемая работа изложена на 141 страницах и состоит из введения, аналитического обзора литературы, методической и экспериментальной части, обсуждения результатов исследования, выводов и списка литературы, насчитывающего 130 ссылок.

В обзоре литературы подробно рассмотрены современные представления о новых тенденциях в области оптического материаловедения, свойствах и особенностях синтеза стекол, содержащих металлические наночастицы. Существенную часть обзора составляет обстоятельное и лаконичное описание процессов взаимодействия фемтосекундного лазерного излучения со стеклами и современных результатов по модификации структуры и выделению металлических частиц в объеме стекла с помощью лазеров. Подробные исследования в области формирования металлических наночастиц в стеклах и изучения их нелинейно-оптических и спектрально-люминесцентных свойств ранее проводились лишь для силикатных и боратных систем, в то время как обширный класс фосфатных стекол к началу данного исследования подробно изучен не был. Кроме того, информация о возможности выделения наночастиц металлов лазером с низкой частотой следования импульсов без дополнительной термообработки в литературе отсутствовала, также не было известно о влиянии лазерного излучения УФ диапазона на структурные изменения в фосфатных стеклах.

Основной целью диссертационной работы являлась разработка методики синтеза оптически однородных фосфатных стекол, dopированных наночастицами металлов, выявление возможностей модификации структуры dopированных стекол лазерным излучением и управления их нелинейно-оптическими и спектрально-люминесцентными свойствами и установление взаимосвязи между нелинейно-оптическими, спектрально-люминесцентными свойствами таких стекол и условиями формирования металлических наночастиц

в объеме стекла под действием термообработки и лазерного излучения. Проведенный диссертантом тщательный анализ научной литературы (более половины ссылок даны на работы, опубликованные в последнее десятилетие) позволил обосновано провести выбор составов стекол, перспективных с точки зрения инициирования новых люминесцентных свойств и лазерной модификации, и сформулировать основные задачи исследования. Благодаря этому оказалось возможным получить прозрачные стекла, содержащие ионы различных металлов – золота, серебра и меди, что позволило изучить механизм и провести сравнительный анализ процесса формирования наночастиц этих металлов как при термообработке, так и при лазерном облучении.

При решении поставленных задач диссертант получил ряд новых нетривиальных результатов, представляющих научный интерес и характеризующихся практической значимостью:

1. В работе подробно описано субмикроскопическое строение стекол системы $K_2O-Al_2O_3-P_2O_5$, содержащих наночастицы золота и рассмотрен механизм их формирования при температурах обработки ниже T_g . С применением спектрально-люминесцентных методов в фосфатном стекле впервые убедительно показано формирование доплазмонных наночастиц золота с размерами менее 3 нм, проявляющих интенсивную широкополосную люминесценцию в зеленой области спектра. Установлено, что наблюдаемая люминесценция находится в зависимости от температуры обработки стекла, так диссертантом показано, что при увеличении температуры обработки от 340 до 440°C интенсивность люминесценции наночастиц золота падает более чем в 2 раза, что связывается с формированием наночастиц с размерами более 6 нм, проявляющих интенсивное поглощение с максимумом при 539 нм. Проведенные диссертантом расчеты размеров формирующихся наночастиц золота в рамках теории Ми, основанные на оценке уширения полосы поглощения поверхностного плазмонного резонанса (ППР), находятся в хорошем соответствии с приведенными данными просвечивающей электронной микроскопии.

2. Впервые описаны процессы формирования биметаллических частиц в матрице фосфатного стекла. В работе показано, что при температурах до ниже T_g в стекле происходит формирование соединения Au-Ag и образование биметаллических наночастиц с ядром из частиц золота и оболочкой из серебра, что выражается в наличии одной полосы поглощения при 520 нм. Дальнейшее увеличение температуры обработки приводит к появлению полосы поглощения при 419 нм с плечом на 490 нм, связанной с постепенным разрушением биметаллического соединения и образованием смеси металлических наночастиц золота и серебра.
3. Проведенные спектрально-люминесцентные исследования фосфатных стекол, допированных золотом и содержащих ионы европия также проливают свет на важную тему сенсибилизации ионов редкоземельных элементов для совершенствования лазерных сред. В работе зафиксировано двукратное (по сравнению со стеклами без золота) увеличение интегральной интенсивности люминесценции ионов европия Eu^{3+} в $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{1,2,3,4}$ переходах при температурах обработки до 300°C, что связывается с быстрыми процессами переноса энергии с формирующимися наночастицами золота (с размерами до 3 нм) на ионы европия Eu^{3+} . Этот эффект весьма интересен, и заслуживает более детального рассмотрения.
4. Следует подчеркнуть, что одним из важных с научной точки зрения результатов исследований, является прямое доказательство возможности инициирования нелинейного процесса многофотонного поглощения компонентами стекла лазерного излучения с низкой частотой следования импульсов (25-100 кГц), убедительно подтвержденное методами оптической спектроскопии.
5. Принципиально новым научным результатом работы является впервые наблюдаемое явление модификации структуры фосфатного стекла под действием излучения наносекундного лазера УФ диапазона. Этот результат имеет как научное, так и практическое значение, поскольку локальное подавление процесса роста металлических наночастиц в объеме стекла

позволит усовершенствовать имеющиеся методы формирования активных фотонных структур.

Среди основных практических результатов особенно следует выделить следующие:

1. Разработана методика получения оптически однородных фосфатных стекол, допированных золотом, в тиглях малого объема, характеризующихся широкополосной люминесценцией в зеленой области спектра при возбуждении в УФ диапазоне. Подобные стекла перспективны для использования в качестве визуализаторов УФ излучения и высокочувствительных датчиков температуры.
2. Более того, разработанные диссидентом режимы лазерной обработки и локального выделения металлических наночастиц в фосфатных стеклах с золотом, серебром и медью без дополнительной термообработки, вносят значительный вклад в разработку и создание новых интегрально-оптических устройств, плазмонных волноводов и сверхплотной оптической памяти.
3. Стоит отметить, что предложенная диссидентом методика получения стеклянных микрошариков и показанная в работе возможность генерации в них мод шепчущей галереи (МШГ) также несет большой практический интерес, в силу возможности использования таких материалов для создания микрорезонаторов, генераторов светоизлучения и поверхностных оптических сенсоров, основанных на измерении сдвига спектрального положения резонансных линий МШГ.

Общая оценка диссертационной работы Шахгильдяна Г.Ю. положительна.

Тематика работы актуальная и перспективна. Объем экспериментальных исследований, охватывающий различные аспекты рассматриваемой проблемы, более чем достаточен. При выполнении работы использован комплекс современных методов синтеза и исследований стеклообразных и стеклокристаллических материалов, что обуславливает их высокую достоверность. Полученные результаты (разработка методики синтеза

фосфатных стекол с наночастицами золота, изучение механизма сенсибилизации ионов европия наночастицами золота, локальное выделение наночастиц золота, серебра и меди в объеме стекла лазерным излучением) обсуждены и проанализированы с привлечением современных теоретических представлений по изучаемому вопросу, имеют научную новизну и практическую значимость и вносят вклад в развитие технологий оптических материалов на основе стекла.

Диссертация изложена хорошим научным языком, логично и четко, хорошо иллюстрирована. Основные результаты работы отражены в 12 научных публикациях (3 из которых – в изданиях, входящих в Перечень ведущих рецензируемых журналов и изданий, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ) и обсуждены на научных конференциях. Автореферат и публикации достаточно полно раскрывают содержание работы. Результаты работы могут быть использованы на стекольных и приборостроительных предприятиях, специализирующихся на производстве оптических стекол специального назначения и приборов для интегральной оптики.

Замечания по диссертационной работе

1. Вывод о механизме взаимодействия наночастиц золота и ионов европия сделан лишь на основе анализа спектров люминесценции образцов стекол, обработанных при различной температуре. Возможно, было бы предпочтительнее провести подробный анализ кинетики затухания люминесценции исследуемых образцов в наносекундном диапазоне для более точного установления природы проходящих в системе процессов. В то же время подчеркнем, что установление взаимосвязи между изменением интегральной интенсивности люминесценции ионов европия в присутствии наночастиц золота в работе Шахгильдяна Г.Ю. не оставляет сомнения в достоверности.
2. Постулирование наличия двух типов оптических центров европия, различающихся кинетикой затухания люминесценции в переходах $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$, стоило бы подтвердить данными низкотемпературной

спектроскопии, позволяющей исключить влияние матрицы стекла на изучаемые процессы.

3. Модификация структуры калий алюмофосфатного стекла под действием лазерного излучения УФ диапазона, объясняется диссертантом перегруппировками структурных единиц сетки стекла и подтверждается данными спектроскопии КР. Логично предположить, что аналогичные процессы могут наблюдаться и в стеклах других систем, как фосфатных, так и боратных и силикатных, однако при чтении диссертации остается неясным, насколько правомерна экстраполяция сделанных выводов на другие системы и какие параметры лазерного излучения могут оказывать наибольшее влияние на достижение схожего результата.
4. Технологические процессы получения стекла отражены в диссертации достаточно скромно. К сожалению, отсутствуют данные о вязкостных характеристиках стекол, не понятно по каким режимам проводился барботаж и мешка расплава, из каких соображений был выбран режим тонкого отжига.
5. Оформление диссертационной работы, приходится отметить, несет налет спешки: имеются опечатки, обозначения на графиках трудночитаемы из-за слишком мелкого шрифта. Нередко фразы слишком громоздки и тяжеловесны. Так, например, непонятна интерпретация формулы 29 (стр. 76), на рис. 46 (стр. 109) приведенная схема трудночитаема из-за черного фона.

Высказанные выше замечания во многом носят рекомендательный характер и не снижают теоретической и практической значимости полученных результатов и общей положительной оценки работы.

Подводя итог обсуждаемой диссертационной работы, следует подчеркнуть, что учитывая актуальность, научную новизну и практическую значимость полученных результатов, считаем, что диссертационная работа Шахгильдяна Георгия Юрьевича «Фосфатные стекла, активированные наночастицами металлов и ионами редкоземельных элементов» является завершенной научно-

квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований решена важная научная задача по установлению механизмов формирования наночастиц металлов в фосфатных стеклах, как под действием термообработки, так и под действием лазерного излучения, что может быть востребовано в разработках широкого спектра материалов нового поколения в области оптоэлектроники, нанофотоники и плазмоники. Диссертационная работа соответствует требованиям 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней» (утверждено Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842), а также паспорту специальности научных работников 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов, а ее автор Шахгильян Георгий Юрьевич заслуживает присуждения степени кандидата химических наук по указанной специальности.

Диссертация и автореферат Шахгильяна Г.Ю. «Фосфатные стекла, активированные наночастицами металлов и ионами редкоземельных элементов» обсуждены, а отзыв заслушан и утвержден на заседании научно-технического совета АО «Лыткаринский завод оптического стекла», протокол № 4 от «16» ноябрь 2015 г.

/ Нач. КТБ НПК №74

АО «Лыткаринский завод оптического стекла»,
кандидат технических наук

А.Е. Поздняков

Контактная информация:

Акционерное общество «Лыткаринский завод оптического стекла»
140080, Россия, Московская область, г. Лыткарино, Парковая ул., д. 1
Телефон: (495) 552-32-95
Факс: (495) 552-17-90
E-mail: office@lzos.ru
www.lzos.ru