

В Диссертационный совет  
Д 212.204.12 при ФГБОУ ВО  
«Российский химико-технологический  
университет имени Д. И. Менделеева»

### ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

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

Развитие оптоэлектроники, интегральной и волоконной оптики, лазерной техники требует создания новых материалов с улучшенными спектрально-люминесцентными и нелинейно-оптическими свойствами. Одним из перспективных кандидатов на роль подобных материалов являются оксидные стекла, активированные наноразмерными металлическим частицами. В таких материалах ярко выражены эффекты наночастиц металлов, варьируя размер которых можно управлять свойствами всего материала. Поэтому **актуальность** темы диссертации Г.Ю. Шахгильдяна, направленной на разработку синтеза оптически однородных фосфатных стекол, допированных наночастицами металлов и выявление возможностей модификации их спектрально-люминесцентных и нелинейно-оптических свойств, представляется вполне очевидной.

Помимо широкого круга известных применений таких материалов в последнее время в научном сообществе обсуждается возможность их использования для решения задачи увеличения срока службы и емкости

оптических устройств хранения данных. Это связано с прогрессом, достигнутым в передаче больших объемов информации. Известные оптические диски форматов CD и DVD являются однослойными устройствами для хранения информации, диски формата «Blu-Ray» могут содержать несколько слоев для записи информации. Считается, что для создания большей плотности записи и преодоления лимита хранения информации запись должна проводиться с использованием трех и более программируемых параметров. В то же время, срок хранения информации для имеющихся оптических и магнитных устройств ограничивается несколькими десятками лет, а воздействие высоких температур, сильных электромагнитных полей и некоторых других внешних факторов может приводить к разрушению устройств и потере данных.

Для преодоления упомянутых ограничений активно ведутся работы в области создания альтернативных носителей информации. Известны работы по модифицированию халькогенидных стеклообразных полупроводников, которые могут быть применены при разработке элементов памяти, переключателей и других электронных компонентов на основе халькогенидных некристаллических полупроводников. При использовании более стабильных оксидных стекол наиболее перспективным путем создания сверхплотной оптической памяти является локальное лазерное модифицирование свойств оптически однородных оксидных стекол, содержащих наноразмерные металлические частицы. Облучение оксидных стекол фемтосекундным лазером позволяет управлять такими свойствами как поляризация, флуоресценция, фазовый сдвиг в микро- и наномасштабе. Каждый из этих факторов может увеличить плотность записи более чем на терабит на кубический сантиметр ( $\text{Тб}/\text{см}^3$ ), а использование оксидных стекол лазерного качества обеспечить долговечность и сохранность информации.

В свете данных положений очевидна **научная новизна** диссертационной работы Г.Ю. Шахгильдяна. Автор впервые показывает, что в фосфатных стеклах при температурах много ниже температуры

стеклования формируются люминесцентные кластеры золота с размерами менее 3 нм, при этом описываются процессы взаимодействия таких нанокластеров золота с редкоземельными ионами европия  $\text{Eu}^{3+}$  и формирующимиися наночастицами серебра. Для подробного изучения процессов модифицирования структуры фосфатного стекла автор применяет методы комплексного воздействия на стекло - термообработка, наносекундное и фемтосекундное лазерное облучение. Им впервые обнаружена возможность изменения структуры фосфатного стекла и возможность выделения металлических наночастиц лазером с низкой частотой следования импульсов без дополнительной термообработки.

**Практическая значимость** исследования представляет значительный интерес, поскольку ожидается достаточно развитие темы лазерного модифицирования оптических материалов в ближайшие несколько лет, что связано как с прогрессом в материаловедении, так и с развитием самой лазерной техники.

В работе диссертант показал, что возможно синтезировать прозрачные оптически однородные фосфатные стекла с высокой концентрацией благородных металлов и ионов редкоземельных элементов, в частности путем введения добавок металлов в стекольную шихту в виде золей наночастиц. Получены стекла калиевоалюмофосфатной системы, в которой высокая технологичность сочетается с возможностью достижения контролируемых люминесцентных свойств. Подобные материалы перспективны для применения в качестве высокоточных люминесцентных датчиков температуры и детекторов для повышения эффективности визуализации «солнечно-слепого» и вакуумного ультрафиолета. Разработанные рекомендации изложены в материалах заявки на изобретение «Фосфатное стекло и способ его получения». Выполненные автором исследования по выделению металлических наночастиц и кластеров в оксидных стеклах имеют перспективы для создания новых типов оптической памяти в ближайшей перспективе.

Создана установка по получению микрошариков из разработанного фосфатного стекла, активированного наночастицами золота, обеспечивающая получение микрошариков с модами шепчущей галереи (МШГ), которые перспективны для создания микрорезонаторов, генераторов светоизлучения и поверхностных оптических сенсоров.

Диссертационная работа Шахгильдяна Г.Ю. состоит из введения, трех глав, основных выводов и списка литературы из 130 наименований, содержит 5 таблиц и 58 рисунков.

В диссертации в необходимом виде отражены все разделы научной работы: введение, аналитический обзор литературы, методическая часть, получение результатов, их анализ и общие выводы.

В целом, диссертационная работа является завершенным научным исследованием по избранной теме, а автореферат полностью отражает содержание диссертационной работы.

Достоверность полученных результатов исследований подтверждается большим объемом проведенных экспериментов, совпадением результатов, полученных с применением комплекса современных исследований, а также корреляцией полученных результатов с литературными данными.

Такой подход позволяет сделать вывод о том, что научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные в диссертации, имеют высокую степень обоснованности.

Опубликованные по теме диссертации материалы полностью соответствуют поставленным задачам и тексту диссертации, их высокий уровень характеризуется тем, что три статьи опубликованы в изданиях из списка ВАК, а результаты работы прошли апробацию на 10 российских и международных научных конференциях.

Тем не менее, в ходе рассмотрения диссертации и автореферата Шахгильдяна Г.Ю. были обнаружены **сл. замечания и недочеты:**

- В диссертационной работе нарушена некая пропорциональность при изложении материала, например, литературный обзор (первая глава)

занимает примерно 40% от объема диссертации (хотя в автореферате это всего лишь небольшой абзац). При этом излишне подробно, с моей точки зрения, рассмотрены физические и математические аспекты проблемы, а химические и химико-технологические вопросы, на решение которых и направлена диссертационная работа, остались раскрытыми не полностью.

- недостаточно полно отражены химические аспекты взаимодействия металлов (золота и серебра) с компонентами стекла, как в расплаве, так и при стеклообразовании (кинетика процессов и скорость взаимодействия, энергия активации и др.). Также остаются не совсем понятными процессы формирования наночастиц золота и серебра в фосфатном стекле при термообработке и при лазерном облучении. Классический физико-химический подход, направленный на выявление корреляций «состав-свойство», в работе использовался недостаточно, например, представляет интерес, какую роль играют концентрация металлов и изменение состава стекла на эти процессы?
- В диссертации показано влияние наночастиц золота разного размера на интегральную интенсивность люминесценции ионов европия в фосфатном стекле. В то же время, автору следовало бы дать сравнительную оценку влияния эффекта концентрационного тушения и изменения среднестатистического расстояния наночастица-редкоземельный ион при изучении подобных процессов.
- На стр. 61 диссертации автор приводит температурные режимы варки фосфатных стекол, содержащих золото, серебро и медь. Температура варки и осветления стекол с золотом, более чем на 100 °С выше такой для стекол с серебром и медью, при одном составе матрицы (обозначенной в работе Р-60). Такое повышение температуры варки стекол с золотом не объясняется.
- Вывод о модификации структуры фосфатного стекла под действием наносекундного лазера УФ диапазона сделан на основе данных оптической и КР спектроскопии, в то же время, для уточнения данных автору следовало бы также провести ИК-спектроскопию исследуемых образцов.

- Есть замечания по оформлению диссертационной работы. Прежде всего, это касается качества представленных рисунков. Дело в том, что все рисунки представлены черно-белом варианте (в отличие от автореферата) и на рисунках, где показано много кривых, например, рис.24а, сложно разобраться с тенденциями на графиках, при этом автор также решил «сэкономить» на объеме диссертации и рисунки представлены в малом масштабе. На рис. 26 (стр. 84) непонятна и не объяснена зависимость, выражающая зависимость энергии пика от температуры, после 385 °С кривая не монотонно спадает, а происходит ее рост. В формулах символы приведены курсивом, в тексте это иначе, что не соответствует правилам оформления диссертаций.

Стоит подчеркнуть, что сделанные замечания не умаляют достоинств диссертационной работы, выполненной на высоком научно-техническом уровне.

Диссертация Шахгильдяна Георгия Юрьевича является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи по разработке материалов на основе фосфатных стекол, активированных наночастицами металлов, и модификации структуры, как при термообработке, так и под действием лазерного излучения. Решение этой задачи имеет значение для дальнейшего развития интегрально-оптических устройств.

Диссертация Шахгильдяна Георгия Юрьевича соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, а также паспорту специальности научных работников 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов, а ее автор заслуживает присуждения искомой

ученой степени кандидата химических наук по специальность 05.17.11 –  
Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

Официальный оппонент

Козюхин Сергей Александрович

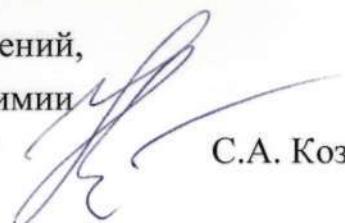
доктор химических наук (02.00.04),

ведущий научный сотрудник лаборатории

химии координационных полиядерных соединений,

ФГБУН «Институт общей и неорганической химии

имени Н.С. Курнакова» РАН



С.А. Козюхин

Ученый секретарь ИОНХ РАН

доктор технических наук



А.А. Вошкин

