

В Диссертационный совет

Д 212.204.12 при ФГБОУ ВО

«Российский химико-технологический
университет имени Д. И. Менделеева»

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

кандидата химических наук Малахо Артема Петровича по диссертационной работе Шахгильдяна Георгия Юрьевича на тему «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».

1. Актуальность диссертационной работы

Важным направлением развития современного материаловедения является миниатюризация и интеграция элементной базы электронных и оптических систем, разработка новых материалов для нанофотоники и микроэлектроники. Результатом применения таких материалов становится создание уникальных электронных, магнитных, химико-биологических и оптических устройств.

В отношении развития приоритетных направлений нанофотоники и оптоэлектроники важной позицией является разработка материалов на основе многокомпонентных оксидных стекол, содержащих металлические частицы нанометровых размеров. Подобные материалы демонстрируют уникальные нелинейно-оптические, электромагнитные и спектрально-люминесцентные свойства, связанные с интерфейсными состояниями на границе стекло-металлические наночастицы.

Известно, что элементы электронных схем могут быть уменьшены до наноразмеров, но их использование ограничивает рост скорости передачи информации из-за наличия электрического сопротивления. В

оптоволоконных системах информация передается в десятки тысяч раз быстрее, однако здесь возникают ограничения на миниатюризацию: элементы оптических волноводов не могут быть меньше половины длины волны света, в то время как компоненты современных электронных схем могут быть в несколько раз меньше.

Решением этой фундаментальной проблемы может стать использование для передачи информации волноводов на основе поверхностных плазмонов, - резонансных колебаний плазмы свободных электронов наночастиц металла, возникающих на границе металла и диэлектрика. Особенность плазмонных волноводов заключается в том, что они значительно меньше длины волны излучения и могут передавать информацию на высоких скоростях. Подобные плазмонные волноводы могут быть сформированы в объеме оксидных стекол, содержащих металлические наночастицы, методами объемной кристаллизации сфокусированным пучком фемтосекундного лазера.

Диссертационная работа Шахгильдяна Г.Ю. посвящена актуальному вопросу – созданию материалов, обладающих управляемыми спектрально-люминесцентными и нелинейно-оптическими свойствами на основе фосфатных стекол, допированных металлическими наночастицами. Такие материалы необходимы для развития элементной базы оптоэлектроники и нанофотоники, создания нелинейно-оптических переключателей и разветвителей, разработке решений для сверхплотной записи и хранения информации в стекле. Для решения поставленных задач автор применяет оригинальные подходы оптического стекловарения при синтезе материалов, обработку лазерными системами с широким диапазоном характеристик для модификации и инициирования новых спектрально-люминесцентных свойств и большой набор современных методов исследования. Исходя из этих соображений, следует отметить обоснованность и перспективность выбранного пути решения задач, поставленных перед автором.

2. Научная новизна диссертационной работы

Научную новизну можно охарактеризовать тем, что впервые проведены достаточно полные исследования в области изучения процессов формирования частиц золота нанометровых размеров в матрице оптически однородных фосфатных стекол.

При этом установлено, что температурная область обработки ниже T_g состоит из нескольких регионов, отвечающих формированию наночастиц золота с различными спектрально-люминесцентными и нелинейно-оптическими свойствами. Установлена температурная зависимость люминесценции, показано, что снижение интенсивности люминесценции при повышении температуры обработки, связано с формированием плазмонных наночастиц золота, обладающих интенсивным поглощением.

Несомненный научный интерес представляет впервые показанная возможность структурного модифицирования фосфатного стекла действием лазерного излучения УФ диапазона. Обнаружено, что подобное воздействие приводит к ингибированию процесса формирования и роста наночастиц золота в облученной зоне при термообработке и связано с перегруппировками структурных единиц фосфатного стекла.

3. Практическая значимость диссертационной работы

Выполненная диссертационная работа Шахгильдяна Г.Ю. обладает высокой **практической значимостью**, в целом заключающейся разработке синтеза оптически однородных фосфатных стекол, содержащих металлические наночастицы, для широкого круга применений от температурных датчиков до элементной базы нанофотоники.

Использование разработанной автором оригинальной методики введения золота в шихту позволило получать оптически однородные образцы стекла с гомогенным распределением золота по объему отливки. В то же время, предложенные методики создания с помощью фемтосекундного лазера с низкой частотой следования импульсов активных областей в объеме

стекла, характеризуются стабильностью результатов и снижению требований к лазерным системам.

Практическая значимость этих результатов состоит в том, что при переходе к созданию новых интегрально-оптических устройств на основе разработанного стекла, активированного наночастицами металлов, предложенные методики позволяют обеспечить кратчайший путь к получению реальных прототипов.

4. Достоверность полученных данных

Достоверность полученных данных, обоснованность положений и выводов диссертации подтверждается большим объемом проведенных экспериментов, использованием современных физико-химических, структурных, оптических методов исследования (РФА, ДСК, электронной микроскопии, КР-спектроскопии, спектрально-люминесцентного анализа, Z-сканирования), прецизионных приборов и оборудования. Используемый в работе набор физико-химических методов получения материалов и исследования их свойств целесообразен для решения поставленных задач. С помощью этих методов автор получил новые надежные результаты по результатам модификации стекол. Экспериментальный материал, представленный в работе и публикациях, соответствует теме диссертации, его интерпретация и выводы выполнены на хорошем уровне. Предложенная соискателем интерпретация экспериментальных данных не содержит внутренних противоречий и согласуется с научными данными, опубликованными другими авторами.

Основные положения и результаты диссертационной работы представлялись на всероссийских и международных конференциях и конкурсах. По материалам диссертации опубликовано 14 печатных работ, в том числе 3 статьи в научных журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ к публикации результатов диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук.

5. Общая характеристика работы

Диссертация состоит из введения, трех глав, общих выводов и списка используемой литературы. Общий объем диссертации – 141 страница машинописного текста, включая 58 рисунков, 5 таблиц и библиографию, содержащую 130 наименований.

Диссертация содержит в необходимом объеме все разделы научной работы: введение, аналитический обзор литературы, методическую часть, главы, посвященные результатам экспериментальных исследований, обсуждение полученных результатов, общие выводы. По результатам литературного обзора сделаны логичные заключения о выборе объектов и методов исследования. В целом литературный обзор логично структурирован и написан достаточно ясно, что позволяет судить о компетентности автора в области выбранной темы.

Выполненный объем экспериментальной работы в полной мере отражает как материаловедческую, так и техническую часть исследования. Научная новизна, практическая значимость и выводы обоснованы и являются результатами анализа экспериментальных данных. Работа изложена хорошим научным языком, снабжена необходимым иллюстративным материалом.

Автореферат полностью отражает содержание диссертационной работы.

6. Замечания по диссертационной работе

В процессе анализа материалов диссертации возникли следующие замечания:

- Как следует из введения, важной задачей работы является выявление зависимости нелинейно-оптических свойств фосфатных стекол, допированных золотом, от условий термообработки. Методом контроля изменения нелинейно-оптических свойств является определение изменения нелинейного показателя преломления методом Z-сканирования. В то же время не приводится ни литературных, ни экспериментальных данных о линейных показателях преломления

стекол, нет данных об электропроводности и типе проводимости (электронная, ионная или смешанная), диэлектрической проницаемости для исходных и термообработанных стекол. Следует отметить, что изменение этих параметров при модификации стекол может оказывать заметное влияние на уровень получаемых нелинейно-оптических свойств.

- Вывод № 3 содержит достаточно спорное утверждение: «Показано, что ионы Eu³⁺ формируют два типа оптических центров, различающихся кинетикой затухания люминесценции в переходах $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$.». В работе не определялся коэффициент ветвления люминесценции ионов Eu³⁺, в связи с чем подобное утверждение нельзя считать доказанным. Наличие двух типов оптических центров может быть подтверждено, в частности, измерением кинетики затухания люминесценции при отрицательных температурах, исключающих вклад матрицы стекла.
- Тема стеклянных микрошариков с модами шепчущей галереи (раздел 3.5 стр. 123) разработана лишь поверхностно. В работе показана принципиальная возможность генерации моды в микрошариках из фосфатного стекла с золотом, однако не приведены расчеты спектральных положений мод в зависимости от размеров микрошариков, не приведена глубина модуляции и их добротность. Также стоило бы изучить *in situ* влияние температуры на изменение мод шепчущей галереи, что позволило бы сделать достоверное заключение о возможных применениях подобных микрошариков в качестве высокоточных температурных датчиков.
- В обзоре литературы сказано, что нелинейные свойства изучаемых материалов, обусловлены зависимостью показателя преломления и коэффициента нелинейного поглощения от интенсивности падающего излучения. Однако остается непонятным, о каких свойствах идет речь, как они связаны и каким образом могут быть использованы в нелинейно-оптических устройствах.

- В обзоре литературы упоминается возможность создания лазером объектов ниже дифракционного предела, однако не объясняется, как это может быть реализовано, с учетом того, что фокусировка лазерного излучения ведется с использованием классических законов оптики.
- В обзоре литературы, при описании свойств наночастиц, используется зонная теория, однако в экспериментальной части говорится в частности о формировании нанокластеров, частиц с размерами менее 5 нм. Применима ли зонная теория к подобнымnanoструктурам?
- В работе говорится об использовании технологии оптического стекловарения, оптической однородности стекла и обеспечении гомогенного распределения золота по объему. Однако представленная в методической части информация не дает представления об основных преимуществах. В чем заключаются особенности использованного подхода?

Есть замечания и к организации структуры диссертации. Так, название диссертации «Фосфатные стекла, активированные наночастицами металлов и ионами редкоземельных элементов» не полностью отражает суть диссертационной работы. В работе рассматривается лишь один редкоземельный ион европия, также из названия непонятно, какие металлы используются для «активации» стекла. В то же время, такие интересные процессы, как лазерная модификация структуры стекла, приводящая в частности к формированию локальных областей, сформированных металлическими наночастицами, в названии никак не отражены. Стоило бы при выборе названия работы, сделать акцент на эти направления. Подписи и пояснения на многих рисунках в аналитическом обзоре литературы не переведены на русский язык (например, рис. 2 и 3 на стр. 18), что затрудняет процесс ознакомления с работой. В тексте диссертации есть опечатки, так на стр. 23 «нанокласетры», на стр. 112 «результатамв.

В целом представленная работа является законченным исследованием, а ее автор, несомненно, является высококвалифицированным специалистом. Указанные замечания не ставят под сомнение основные научные и практические результаты диссертационной работы и носят рекомендательный характер.

7. Заключение

Диссертация Шахгильдяна Г. Ю. «Фосфатные стекла, активированные наночастицами металлов и ионами редкоземельных элементов» представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой описаны научно-обоснованные механизмы формирования наночастиц металлов в матрице фосфатного стекла как под действием термообработки, так и под действием фемтосекундного лазерного излучения. Считаю, что по актуальности тематики, научной новизне и практической значимости полученных результатов, а также личному вкладу автора диссертационная работа соответствует требованиям 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. Автор диссертационной работы «Фосфатные стекла, активированные наночастицами металлов и ионами редкоземельных элементов» – Шахгильян Георгий Юрьевич – заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по указанной специальности.

Официальный оппонент

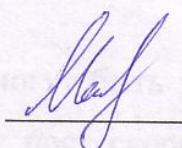
Малахо Артем Петрович

кандидат химических наук (02.00.21, 02.00.01),

ведущий научный сотрудник химического факультета

ФГБОУ ВО «Московский государственный

университет имени М.В.Ломоносова»



/Малахо А.П./

Декан химического факультета

академик РАН, профессор



Лунин В.В.