



ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ

**САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
АКАДЕМИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Ж.И. АЛФЕРОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК**

194021, С.-Петербург, ул. Хлопина, 8, корп. 3, лит. А

Телефон (факс): (812) 247-4484

www.spbau.ru

ОКПО 59503334, ОГРН 1027802511879

ИНН/КПП 7804161723/780401001

УТВЕРЖДАЮ

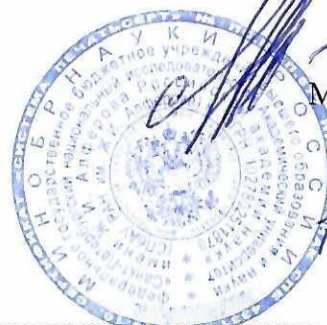
Проректор по образовательной деятельности

СПБАУ РАН им. Ж. И. Алферова

д.ф.-м.н.

Мишин М.В.

М.П.



13.02.2025

ОТЗЫВ

ведущей организации – Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования и науки «Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет имени Ж.И. Алферова Российской академии наук» на диссертационную работу Юриной Ульяны Валерьевны на тему: «Формирование металлических наночастиц в кристаллах при электронном облучении», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния

Актуальность темы диссертации

Тема диссертации связана с вопросами влияния облучения электронами средних энергий (5-70 кэВ) галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов на формирование металлических наночастиц в приповерхностных слоях кристаллов галогенидов металлов (LiF, CaF₂, MgF₂ и BaF₂, а также NaCl, KCl и KBr). Металлические наночастицы, поддерживающие плазмонный резонанс в видимом спектральном диапазоне, привлекают к себе внимание из-за большого потенциала их применения, а композитные материалы с металлическими наночастицами уже на протяжении нескольких десятилетий являются предметом активных исследований и разработок устройств, применимых в оптоэлектронике и нелинейной оптике. В первую очередь интерес вызывают наночастицы благородных металлов, благодаря их стабильности и эффективности рассеивания и поглощения света, а также способности поддерживать плазмонный резонанс в видимой области. При этом щелочные и

щелочноземельные металлы, наночастицы которых также поддерживают локализованные плазмонные резонансы в данном спектральном диапазоне и в ряде случаев имеющие преимущества по характеристикам в сравнении с наночастицами благородных металлов, остаются недостаточно изученными. Исследуемые в работе материалы (галогениды металлов) имеют ряд преимуществ перед другими материалами (например, стеклами) за счет того, что в них исходно содержится высокая концентрация ионов металла, которые значительно повышают эффективность образования наночастиц.

Влияние различных видов ионизирующего излучения на галогенные кристаллы является достаточно хорошо исследованным. Известно, что воздействие ионизирующего излучения на такие кристаллы приводит к возникновению в них радиационных дефектов, а также формированию наночастиц. При этом, влияние облучения электронами средних энергий на формирование металлических наночастиц не получила до настоящего момента достаточного освещения. В связи с вышесказанным, можно сделать вывод, что тема диссертационной работы Юриной Ульяны Валерьевны является актуальной.

Новизна исследований и полученных результатов

Научной новизной обладают следующие результаты диссертационного исследования:

- Обнаружено, что зависимость оптической плотности исследуемых кристаллов от дозы электронного облучения имеет нелинейный характер, обусловленный ростом концентрации и размера формирующихся наночастиц.
- Впервые проведено описание физических характеристик металлических наночастиц в галогенных кристаллах путем моделирования сечений поглощения наночастиц, сделано предположение о нахождении наночастиц в кристаллах в жидкой фазе.
- Проведена оценка влияния дозы электронного облучения на интенсивность люминесценции в видимой области спектра в кристаллах галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов.

Достоверность научных результатов, степень обоснованности научных положений и выводов диссертации

Достоверность результатов работы подтверждается использованием общепринятых для данного направления исследований подходов и методов, обработки результатов, а также обеспечивается за счет их повторяемости и воспроизводимости. Полученные экспериментальные данные хорошо согласуются с результатами исследований других научных групп там, где их сравнение уместно. Работа прошла апробацию, материалы работы опубликованы в 10 печатных изданиях, среди которых 5 публикаций в научных изданиях,

входящих в базы Scopus, Web of Science, РИНЦ и перечень ВАК РФ, и 5 публикаций в сборниках материалов конференций из списка РИНЦ. Также результаты работы представлялись в виде научных докладов на всероссийских и международных конференциях.

Научная и практическая значимость полученных автором результатов

Значимость полученных автором результатов обусловлена тем, что диссертационное исследование вносит вклад в понимание механизмов формирования металлических наночастиц в галогенных кристаллах при облучении электронами средних энергий. Электронное облучение предложено в качестве высокоэффективного метода синтеза металлических наночастиц в рассматриваемых кристаллах. В работе показано, что процессы, происходящие в приповерхностном слое галогенных кристаллов при облучении электронами средних энергий, существенно отличаются от процессов, происходящих при воздействии электронами низких (~ 1 кэВ) и высоких ($\sim$ МэВ) энергий. Предложено описание механизмов формирования наночастиц в кристаллах при облучении электронами средних энергий. Полученные результаты могут быть востребованы в области нанофотоники.

Рекомендация по использованию результатов и выводов диссертации

Полученные результаты работы дополняют сведения о процессах, происходящих в галогенидах металлов при воздействии на них электронами. Нелинейная зависимость поглощения света и интенсивности люминесценции от дозы электронного облучения позволяет создавать композитные материалы с определенными свойствами. Получено большое количество экспериментальных данных, которые могут быть полезны для исследователей, занимающихся разработкой и созданием наноплазмонных устройств – устройств записи оптической информации, сенсоров, оптических переключателей и др.

Общая оценка диссертационной работы

Текст диссертации изложен на 104 страницах и состоит из введения, четырех глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка цитируемой литературы, включающего 121 наименование, и 2 приложений.

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цели и задачи, научная новизна, теоретическая и практическая значимость, представлены научные положения, выносимые на защиту. В конце приведено краткое содержание работы по главам.

Глава 1 представляет собой литературный обзор по теме исследования. Приводятся основные понятия и определения, даны основные характеристики металлических наночастиц, описаны их свойства, а также краткий обзор существующих методов синтеза наночастиц.

Проведен обзор существующих исследований по электронному облучению стекол, в которые были введены ионы металлов, влиянию электронного облучения на рост металлических наночастиц в стеклах. Освещены исследования по воздействию различного вида ионизирующего излучения на галогениды щелочных металлов и его влияние на формирование радиационных центров окраски, а также наночастиц. На основании обзора литературы в конце главы приведено обоснование выбора диапазона энергий электронов, рассматриваемого в диссертационной работе.

В Главе 2 приведены сведения о выбранных материалах исследования, обоснование их выбора, характеристики и основные свойства. Представлена информация об условиях проводимого эксперимента – подготовка образцов, условия и параметры электронного облучения, описаны методы анализа и обработки экспериментальных данных.

В Главе 3 представлены экспериментальные результаты электронного облучения кристаллов LiF , CaF_2 , MgF_2 и BaF_2 . На полученных спектрах оптической плотности исследуемых кристаллов после электронного облучения наблюдается появление областей поглощения в видимом диапазоне спектра. Интенсивные полосы связаны с возникновением плазмонного резонанса, вызванного формированием металлических наночастиц в зоне облучения. Автором выполнен расчет сечения поглощения наночастиц в каждом кристалле и по результатам расчета и эксперимента дана характеристика полученных наночастиц. Приведены полученные спектры люминесценции для исследуемых образцов, в которых наблюдался оптический отклик после электронного облучения. Приведена зависимость оптической плотности и интенсивности люминесценции от дозы электронного облучения, описаны причины нелинейной зависимости, которые вызваны ростом концентрации и размера наночастиц, предложено описание механизмов формирования наночастиц при электронном облучении.

В Главе 4 представлены аналогичные экспериментальные результаты электронного облучения кристаллов NaCl , KCl и KBr . Также представлены полученные спектры оптической плотности, на которых наблюдается увеличение поглощения в видимой спектральной области, связанное с рассеянием света наночастицами. На основании сделанных расчетов сечений поглощения наночастицами в кристаллах сделано предположение, что наночастицы могут окружаться оболочкой с показателем преломления ниже, чем показатель преломления исходного кристалла. Сделано предположение о нахождении наночастицы в жидкой фазе.

В заключении диссертации перечислены основные результаты выполненного исследования, приведены возможные области применения.

Диссертационная работа выполнена на актуальную тему, работа написана грамотным научным языком, материал изложен последовательно. Текст автореферата в полной мере

отражает основные выводы и научные положения. Содержание диссертации правильно отнесено к выбранной специальности 1.3.8. – «Физика конденсированного состояния».

В качестве замечаний следует отметить следующие:

Замечания по диссертации:

1. Ввиду малого размера с большой вероятности все фигурирующие в работе металлические наночастицы не имеют кристаллической структуры. Какие-либо данные, способные подтвердить наличие или отсутствие кристаллической структуры наночастиц, в работе не приводятся. Необходимо обосновать утверждение о том, что формируемые наночастицы могут находиться в жидкой фазе.
2. Наличие оболочки у наночастиц также требует дополнительных обоснований. Построенная модель оболочки с пониженной диэлектрической проницаемостью делает уместное предположение о данной структуре, при этом не является единственно возможным объяснением наблюдаемого спектрального смещения резонансного поглощения.
3. Учитывалось ли образование положительного заряда вблизи поверхности образцов из-за выхода вторичных электронов при построении эмпирической модели формирования наночастиц?
4. Требуется дополнительных пояснений, почему при более коротковолновом возбуждении люминесценции (405 нм) наблюдается меньшее количество излучательных переходов, чем при более длинноволновом (450 нм)?
5. Проводились ли поляризационные измерения, подтверждающие формирование наночастиц асферической формы и преимущественную ориентации сфероидальных наночастиц?
6. На спектрах оптической плотности и люминесценции после облучения для наглядности имело бы смысл привести аналогичные зависимости до электронного облучения (рисунки 3.1, 3.8, 3.12).

Указанные выше замечания не снижают общей положительной оценки.

Заключение

Диссертационная работа Ульяны Валерьевны Юриной на тему «Формирование металлических наночастиц в кристаллах при электронном облучении», представленная на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния, является законченной научно-квалификационной работой и имеет научную и практическую ценность. Содержание

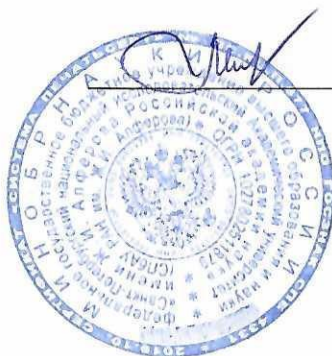
автореферата отражает содержание диссертации, его структура и объем соответствуют установленным стандартам.

Тематика выполненных исследований соответствует паспорту специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния: Пункт 4. «Теоретическое и экспериментальное исследование воздействия различных видов излучений, высокотемпературной плазмы на природу изменений физических свойств конденсированных веществ»

Диссертация Юриной Ульяны Валерьевны по актуальности, научной новизне, практической и теоретической значимости соответствует требованиям, установленным в Положении о присуждении ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт проблем машиноведения Российской академии наук, утвержденном приказом директора от 28.03.2023 г. № 01-53, а ее автор Юрина Ульяна Валерьевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния.

Отзыв составлен на основании обсуждения диссертации и автореферата на научном семинаре Центра нанотехнологий Федерального государственного бюджетного учреждения высшего образования и науки «Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет имени Ж. И. Алфёрова Российской академии наук», протокол №2 от 13 февраля 2025 года.

Профессор, заведующий лабораторией Возобновляемых источников энергии федерального государственного бюджетного учреждения высшего образования и науки «Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет имени Ж. И. Алфёрова Российской академии наук», д.ф.-м.н.



Мухин Иван Сергеевич