

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА

### ИПМАШ 1.3.8.

по диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Аттестационное дело № 1  
решение диссертационного совета  
от «4» марта 2025 г. № 1/25

О присуждении ученой степени кандидата физико-математических наук Юриной Ульяне Валерьевне, представившей диссертационную работу на тему «Формирование металлических наночастиц в кристаллах при электронном облучении» по научной специальности 1.3.8. – Физика конденсированного состояния.

Диссертационная работа принята к защите 23 декабря 2024 г. (протокол заседания № 2/2024) диссертационным советом ИПМАШ 1.3.8.

Соискатель Юрина Ульяна Валерьевна 1993 года рождения является гражданином Российской Федерации. В 2018 году окончила Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» с присвоением квалификации магистр, направление подготовки 16.04.01 «Техническая физика» (диплом серия 107262, номер 2621062).

В 2022 году окончила аспирантуру Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский университет Петра Великого» (диплом серия 107824, номер 009314).

Соискатель работает в должности главного инженера разработки в «Газпромбанке» (Акционерное общество).

Диссертация выполнена в Высшей инженерно-физической школе Института электроники и телекоммуникаций Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого».

Справка о сдаче кандидатских экзаменов выдана в 2024 г. Федеральным государственным автономным образовательным учреждением высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» (№ СК24/051 от 05.06.2024).

**Научный руководитель** – доктор физико-математических наук **Подсвиров Олег Алексеевич**, профессор Высшей инженерно-физической школы Института электроники и телекоммуникаций ФГАОУ ВО СПбПУ.

**Официальные оппоненты:**

- Доктор физико-математических наук **Степанов Андрей Львович**, ведущий научный сотрудник, руководитель лаборатории нанооптики и наноплазмоники в Казанском физико-техническом институте им. Е. К. Завойского – обособленном структурном подразделении Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», г. Казань.
- Кандидат физико-математических наук **Дементьева Екатерина Владимировна**, старший научный сотрудник лаборатории диффузии и дефектообразования в полупроводниках Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, г. Санкт-Петербург.

**дали положительные отзывы на диссертацию.**

**Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования и науки «Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет имени Ж. И. Алфёрова Российской академии наук», г. Санкт-Петербург, в своем положительном отзыве, рассмотренном и утвержденном 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, подписанном **Мухиным Иваном Сергеевичем**, доктором физико-математических наук, профессором, заведующим лабораторией Возобновляемых источников энергии СПБАУ РАН им. Ж. И. Алфёрова, утвержденном доктором физико-математических наук **Мишиным Максимом Валерьевичем**, проректором по образовательной деятельности СПБАУ РАН им. Ж. И. Алфёрова, указала, что диссертационная работа Юриной Ульяны Валерьевны является законченным научным трудом и по своему объему, научной новизне результатов и их достоверности соответствует требованиям «Положения о присуждении ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте проблем машиноведения Российской академии наук», а ее автор, Юрина Ульяна Валерьевна,

заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 - Физика конденсированного состояния.

**Выбор официальных оппонентов и ведущей организации** обосновывается их соответствием требованиям, установленным в пп. 3.11 и 3.13 «Положения о присуждении ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт проблем машиноведения Российской академии наук», утвержденном приказом директора № 01-53 от 28.03.2023 г., в том числе соответствием их научно-профессионального профиля тематике диссертационной работы и высокими научными компетенциями в сфере исследования.

Официальные оппоненты не имеют совместных проектов и совместных публикаций по теме диссертации с соискателем. Ведущая организация не имеет договорных отношений с соискателем.

Основные положения и выводы диссертационного исследования изложены в 10 научных работах, опубликованных соискателем, в том числе в 5 публикациях в изданиях, индексируемых в международных базах данных, и в 5 публикациях, индексируемых в базе данных РИНЦ.

Публикации в изданиях, индексируемых в Scopus и Web of Science:

1. Bochkareva E. S., Sidorov A. I., Yurina U. V., Podsvirov O. A. Formation of metal nanoparticles in  $MgF_2$ ,  $CaF_2$  and  $BaF_2$  crystals under the electron beam irradiation // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B. – 2017. – V. 403. – P. 1-6, DOI: [10.1016/j.nimb.2017.04.085](https://doi.org/10.1016/j.nimb.2017.04.085)

Личный вклад автора: подготовка экспериментальных образцов, электронное облучение, снятие оптических спектров, спектров люминесценции, обработка, анализ и интерпретация экспериментальных результатов.

2. Ilina E. A., Sidorov A. I., Yurina U. V., Podsvirov O. A. Effect of electron beam irradiation dose on luminescence and optical absorption of  $LiF$  crystals // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B. – 2017. – V. 412. – P. 28-33, DOI: [10.1016/j.nimb.2017.09.003](https://doi.org/10.1016/j.nimb.2017.09.003)

Личный вклад автора: подготовка экспериментальных образцов, электронное облучение, снятие оптических спектров, спектров люминесценции, обработка, анализ и интерпретация экспериментальных результатов.

3. Sidorov A. I., Yurina U. V. et al. Electron-beam modification of optical properties of phosphate glasses with high concentration of silver // Journal of Non-Crystalline Solids. –

2018. – V. 499. – P. 278–282, DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2018.07.053

Личный вклад автора: проведение электронного облучения, снятие оптических спектров.

4. Сидоров А. И., Юрина У. В., Подсвиров О. А. Формирование наночастиц натрия и калия при локальном электронном облучении щелочно-галогенидных кристаллов // Журнал технической физики. – 2019. – Т. 89. – № 7. – С. 1085-1091, DOI: 10.21883/JTF.2019.07.47803.2-19

Личный вклад автора: подготовка экспериментальных образцов, электронное облучение, снятие оптических спектров, спектров люминесценции, обработка и анализ экспериментальных результатов.

5. Сидоров А. И., Кирпиченко Д. А., Юрина У. В., Подсвиров О. А. Структурные изменения в кварцевом стекле при электронном облучении: влияние дозы облучения // Физика и химия стекла. – 2021. – Т. 47. – № 2. – С. 138-149., DOI: [10.31857/S0132665121020141](https://doi.org/10.31857/S0132665121020141)

Личный вклад автора: проведение электронного облучения, снятие оптических спектров, обработка экспериментальных результатов.

Публикации в изданиях, индексируемых в РИНЦ:

1. Юрина У. В., Ильина Е. А. Формирование металлических наночастиц в нанопористых стеклах и фторосодержащих кристаллах при электронном облучении // НЕДЕЛЯ НАУКИ ИФНТ. – 2016. – С. 232-234.

[https://elibrary.ru/download/elibrary\\_28079751\\_43584878.pdf](https://elibrary.ru/download/elibrary_28079751_43584878.pdf)

Личный вклад автора: подготовка образцов, проведение электронного облучения, снятие оптических спектров, обработка экспериментальных результатов, подготовка доклада к публикации

2. Ильина Е. А., Хмелев А. Ю., Юрина У. В., Сидоров А. И. Электронно-лучевая запись оптической информации в кристаллах LiF и KBr // VI Международная конференция «Фотоника и информационная оптика» (Москва, МИФИ). – Москва, 2017. – С. 338-339.

<https://elibrary.ru/zaixrl>

Личный вклад автора: подготовка экспериментальных образцов, электронное облучение, снятие оптических спектров, спектров люминесценции, обработка, анализ и интерпретация экспериментальных результатов.

3. Юрина У. В. и др. Электронно-лучевая запись оптической информации в серебросодержащих стеклах // VII Международная конференция «Фотоника и

информационная оптика» (Москва, МИФИ, 2018). – Москва, 2018. – С. 418-419.  
<https://elibrary.ru/yprsec>

Личный вклад автора: электронное облучение, снятие оптических спектров, спектров люминесценции, обработка, анализ и интерпретация экспериментальных результатов.

4. Юрина У. В. и др. Влияние электронного облучения на оптические свойства щелочно-галоидных кристаллов // XI Международная конференция «Фундаментальные проблемы оптики» (Санкт-Петербург, Университет ИТМО, 2019). – Санкт-Петербург, 2018. – С. 327-328.

[https://elibrary.ru/download/elibrary\\_42138569\\_52022378.pdf](https://elibrary.ru/download/elibrary_42138569_52022378.pdf)

5. Юрина У. В. и др. Электронно-лучевые технологии для изготовления оптических микро- и наноэлементов на поверхности стекол и кристаллов // IX Международная конференция «Фотоника и информационная оптика» (Москва, МИФИ, 2020). – Москва, 2020. – С. 364-365.

<https://elibrary.ru/zmrxgs>

Личный вклад автора: проведение электронного облучения, снятие оптических спектров, обработка экспериментальных результатов.

Зарегистрирован патент на изобретение:

1. Патент РФ № 2674402, СПК G11B 7/26 (2018.08), C03C 23/0025 (2018.08). Способ записи оптической информации в стекле : № 2017146489 : заявл. 27.12.2017 : опубл. 07.12.2018 / Сидоров А. И., Никоноров Н. В., Горбьяк В. В., Подсвиров О. А., Юрина У. В.; заявитель Университет ИТМО. – 10 с.: ил.

[https://elibrary.ru/download/elibrary\\_37363820\\_38744027.PDF](https://elibrary.ru/download/elibrary_37363820_38744027.PDF)

В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем научной степени работах.

Во введении перечислены актуальность темы диссертационного исследования, цели и задачи, перечислены методы исследования, научная новизна и значимость работы, представлены выносимые на защиту положения, достоверность, апробация и личный вклад автора.

В первой главе приведен обзор литературы по теме диссертации, даны основные понятия наноплазмоники, описаны оптические свойства металлических НЧ, существующие способы синтеза НЧ и области их применения. Освещено современное состояние исследований воздействия ионизирующего излучения на диэлектрики (стекла и кристаллы).

Отмечены преимущества облучения электронами средних энергий как способа создания НЧ в приповерхностных слоях диэлектрика в сравнении с облучением электронами низких (менее 5 кэВ) и высоких (~МэВ) энергий.

Во второй главе перечислены исследуемые материалы, их характеристики и обоснование их выбора, описана методика эксперимента, включающая в себя предварительную подготовку образцов, электронное облучение (ЭО), снятие спектров оптической плотности, спектров люминесценции и термообработку образцов после облучения. Приведены параметры ЭО для каждого из исследуемых образцов. Приведено описание моделирования траекторий и глубины проникновения электронов при ЭО кристаллов методом Монте-Карло.

В третьей главе представлены экспериментальные результаты воздействия облучения электронами средних энергий на фториды щелочных и щелочноземельных металлов. Проведен расчет сечений поглощения НЧ в кристаллах и их сравнение с экспериментальными результатами. Установлено, что зависимость оптической плотности и интенсивности люминесценции от дозы электронного облучения имеет нелинейный характер, предложено описание механизмов формирования металлических НЧ в кристаллах при ЭО.

В четвертой главе представлены экспериментальные результаты воздействия облучения электронами средних энергий на хлориды и бромиды щелочных металлов. Проведен расчет сечений поглощения НЧ в кристаллах и их сравнение с 11 экспериментальными результатами. Установлено, что НЧ имеют структуру типа металлическое ядро-диэлектрическая оболочка с низким показателем преломления, проведен расчет сечений поглощения для такой структуры, определены наиболее реалистичные параметры показателя преломления и толщины оболочки, описаны причины возникновения таких структур.

В заключении перечислены основные результаты.

На диссертацию и автореферат **поступили отзывы:**

Отзыв **ведущей организации положительный**, содержит следующие замечания:

1. Ввиду малого размера с большой вероятностью 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 ориентацию 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).

Отмечается, что указанные замечания не снижают общей положительной оценки.

Отзыв официального оппонента, **доктора физико-математических наук Степанова Андрея Львовича** **положительный**, содержит следующие замечания:

1. В работе не рассмотрено и не дана оценка влияния расположения плоскости кристалла к падающему электронному лучу на формирование металлических наночастиц, в частности, для кристалла  $\text{MgF}_2$ , который имеет тетрагональный тип кристаллической решетки.
2. В четвертой главе утверждается, что синтезированные металлические наночастицы в кристаллах окружены слоем диэлектрика с низким показателем преломления, однако причины возникновения такого слоя не обсуждаются.
3. Для наглядности формирования наночастиц в кристаллах экспериментальные данные можно было бы дополнить снимками электронной микроскопии.

Отзыв официального оппонента, кандидата физико-математических наук **Дементьевой Екатерины Владимировны** положительный, содержит следующие замечания:

1. В диссертации неполно описана схема проведения эксперимента, в связи с чем возник ряд вопросов: Каким образом производилось перемещение образца относительно электронного пучка при электронном облучении? Учитывался ли в расчетах дозы облучения факт, что пучок неоднороден? Какого размера исследуемая область при регистрации спектров поглощения и фотолюминесценции?
2. В спектрах оптической плотности кристалла LiF после электронного облучения с высокой дозой появляется полоса поглощения на 500 нм, с чем можно связать ее появление?
3. Возможно ли уменьшение глубины залегания наночастиц за счет уменьшения энергии электронов?

На автореферат поступило **3 отзыва** (все отзывы **положительные**):

1. **Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук**, г. Санкт-Петербург. Отзыв подписал старший научный сотрудник лаборатории спектроскопии твёрдого тела Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе РАН, кандидат физико-математических наук Лобанова Евгения Юрьевна. Отзыв содержит замечания:
  - К недостаткам работы можно отнести отсутствие изображений полученных наночастиц. Выводы о их размерах и форме сделаны по результатам расчетов и анализа оптических спектров. Могут ли наночастицы обладать, например, огранкой и быть икосаэдрической или какой-то другой формы, отличной от сферической?
  - На рисунке 3 показаны спектры люминесценции кристаллов LiF<sub>2</sub> после их облучения разными дозами электронов для длин волн возбуждения 405 и 450 нм. Понятно ли, почему максимум на 540 нм сдвигается в коротковолновую область при увеличении дозы облучения для длины волны возбуждения 405 нм и остается на месте для длины волны возбуждения 450 нм?
2. **Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»**, г. Санкт-Петербург. Отзыв подписал доцент Высшей инженерно-физической школы Института электроники и телекоммуникаций Санкт-

Петербургского политехнического университета Петра Великого, кандидат физико-математических наук Князева Мария Александровна. Отзыв содержит следующие замечания:

- Из текста автореферата не ясно, как влияет термическая обработка на синтезированные наночастицы.
- Перед облучением для отвода поверхностного заряда на образцы наносился слой алюминия, каким образом в таком случае проводилось снятие оптических спектров?
- В автореферате присутствует незначительное количество опечаток.

3. **Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского - обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук»**, г. Казань. Отзыв подписал заведующий лаборатории радиационной физики КФТИ - обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН, кандидат физико-математических наук Хайбуллин Рустам Ильдусович. Отзыв содержит следующие замечания:

- Нет формул, по которым были произведены расчеты спектров сечения оптического поглощения для наночастиц металлов, формирующих в облученных кристаллах, и оптических показателей окружающей их среды.
- Не на всех фотографиях экспериментальных образцов показаны области облучения (например, на рис. 1а, рис. 3а и рис. 3б).
- Не указаны размеры металлического ядра в системе ядро-оболочка, которые использовались при моделировании спектров оптического поглощения наночастиц натрия в кристалле NaCl (рис.8).

**Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований** получены результаты, обладающие научной новизной:

Впервые с помощью полученных экспериментально спектров оптической плотности и рассчитанных сечений поглощения наночастиц описаны форма, размер и тип металлических наночастиц, синтезированных в галогенидах щелочных и щелочноземельных металлов (LiF, MgF<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub>, BaF<sub>2</sub>, NaCl, KCl, KBr) при облучении электронами средних энергий (5-70 кэВ).

Обнаружено, что зависимость оптической плотности от дозы облучения имеет нелинейный характер, вызванный ростом концентрации и размера наночастиц в процессе электронного облучения.

Установлено влияние дозы электронного облучения на возникновение и исчезновение люминесценции точечных дефектов в исследуемых кристаллах.

**Теоретическая значимость работы обоснована тем, что:**

Обнаружено, что облучение исследуемых в работе галогенных кристаллов электронами средних энергий приводит к формированию локальной области отрицательного заряда под поверхностью кристалла.

Предложено описание механизма формирования металлических наночастиц в галогенных кристаллах при облучении электронами средних энергий, который включает в себя полевую миграцию положительных ионов металла из объема кристалла в отрицательно заряженную область, их нейтрализацию быстрыми электронами и агрегацию в наночастицы.

**Значение полученных соискателем результатов исследований для практики подтверждается тем, что:**

Предложены наиболее эффективные интервалы доз облучения (15-35 мКл/см<sup>2</sup>) для модификации оптических свойств облучаемых кристаллов, при которых в разы возрастает амплитуда плазмонного поглощения наночастиц, а интенсивность люминесценции радиационных дефектов возрастает в несколько десятков раз.

Обнаруженные эффекты могут быть применимы при изготовлении устройств наноплазмоники. Благодаря высокой чувствительности плазмонного резонанса в наночастицах к показателю преломления окружающей среды, результаты могут быть применимы в сенсорных устройствах, а наночастицы с оболочкой с низким показателем преломления могут найти применения в нелинейно-оптических элементах.

**Оценка достоверности результатов исследований выявила:**

При проведении исследований соискателем были использованы общеизвестные методы исследования. Результаты исследования воспроизводимы в различных условиях. Используются современные методики сбора и обработки исходной информации. Результаты работы согласуются с результатами исследований других авторов в исследуемой области (где их сравнение корректно).

**Личный вклад соискателя** определяется непосредственным участием автора на всех этапах исследования: в подготовке и проведении эксперимента, в апробации результатов исследования, в обработке и интерпретации экспериментальных данных.

Диссертация У. В. Юриной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук отвечает паспорту специальности 1.3.8 - Физика конденсированного состояния наук и представляет собой самостоятельное законченное исследование. Результаты, выносимые на защиту, являются новыми и свидетельствуют о личном вкладе автора в науку.

На заседании 4 марта 2025 г. Диссертационный совет ИПМАШ 1.3.8. принял единогласное решение, что диссертационная работа Юриной Ульяны Валерьевны «Формирование металлических наночастиц в кристаллах при электронном облучении» является законченной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение важной научной задачи. Диссертационная работа полностью соответствует всем требованиям Положения о присуждении ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте проблем машиноведения Российской академии наук, а ее автор У. В. Юрина заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 11 человек (в удаленном интерактивном режиме присутствовало 0 человек), из них 11 докторов наук по специальности защищаемой диссертации, участвовавших в заседании, из 16 человек, входящих в состав совета, дополнительно выведены на разовую защиту 0 человек, проголосовали: за присуждение ученой степени – 11, против присуждения ученой степени – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Председательствующий

диссертационного совета ИПМАШ 1.3.8.,

заместитель председателя,

доктор физико-математических наук

Ученый секретарь

диссертационного совета ИПМАШ 1.3.8.,

доктор физико-математических наук

Осипов Андрей Викторович



Скиба Николай Васильевич



Дата оформления заключения 4 марта 2025 года.