

«УТВЕРЖДАЮ»

**Проректор по научной работе
Санкт-Петербургский
государственный университет**

С.В. Микушев

« 14 » октября 2023 года

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» на диссертацию Цветкова Александра Витальевича «СТРУКТУРА, ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ РЕГУЛЯРНЫХ ПОРИСТЫХ МАТРИЦ ЦЕОЛИТОВ И МЕТАЛЛОДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ОПАЛОВ», представленную на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – физика конденсированного состояния

Актуальность темы диссертации

В последние десятилетия большой интерес вызывают физические свойства новых нанокпозиционных материалов, полученных матричным методом, разработанным в 70-е годы XX в. в Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе под руководством профессора В.Н. Богомолова. Этот метод заключается в диспергировании различных веществ в регулярной системе полостей и каналов нанопористых диэлектрических матриц (цеолитов, асбестов, опалов и др.). Гранецентрированная кубическая структура опала построена из плотно упакованных глобул субмикронных размеров и может играть роль трехмерной дифракционной решетки для видимого света. Благодаря этому опалы рассматривают как фотонные кристаллы, способные управлять потоком электромагнитного излучения. Для расширения функциональных возможностей фотонных кристаллов в последние годы активно используют особый класс гибридных металлодиэлектрических плазмонно-фотонных кристаллов на основе опалов, перенос света в которых определяется совместно действующими дифракционными и плазмонными

резонансными транспортными механизмами.

Представленная работа развивает указанное научное направление и содержит результаты экспериментального исследования электрических и оптических свойств ряда матричных нанокпозиционных материалов на основе цеолитов, асбестов, пористого оксида алюминия, а также металлодиэлектрических структур на основе опалов.

Результаты проведенных комплексных экспериментальных исследований важны в плане развития физики наноструктур и ее практических приложений в материаловедении, фотонике и плазмонике.

Основные результаты диссертации и их новизна

1. В работе получены новые нанокпозиционные материалы I/NaA и I/асбест путем введения йода в матрицы цеолита типа A и асбеста. Установлено, что структурный переход в подсистеме наночастиц йода, диспергированного в квазиодномерных каналах цеолитоподобной матрицы AFI, наблюдается в заполненных наночастицами йода системах каналов асбеста и цеолита типа A.

2. Показано, что спектры брэгговского отражения новых нанокпозиционных материалов, полученных методом электротермодиффузии, существенно зависят от величины напряженности электрического поля, приложенного при введении металла в опаловую матрицу.

3. Впервые обнаружено изменение знака удельной термо-э.д.с. наноструктурированного иодида меди в матрице пористого оксида алюминия, полученного анодированием в щавелевой кислоте, в сравнении с объемным CuI.

4. Установлено, что использование опалов в гибридных металлодиэлектрических системах эффективно обеспечивает выполнение условия фазового синхронизма, необходимого для возбуждения поверхностных плазмон-поляритонов на границе раздела металл – диэлектрик.

Публикации и апробация

Материалы диссертации опубликованы в **12** печатных работах, в том числе, в **7** статьях, рекомендованных ВАК РФ / индексируемых в международных базах данных, и апробированы на **11** представительных Международных и Всероссийских научных конференциях.

Основные положения и результаты работы докладывались на Первой Российской научной конференции «Радиофизика, фотоника и исследование свойств вещества» (г. Омск, 2020 г.); 49 Международной научно-технической

конференции преподавателей и студентов (г. Витебск, Беларусь, 2016 г.); на IX, XI и XII Международных конференциях по фотонике и информационной оптике (г. Москва, 2020, 2022, 2023 гг.), на Международных молодежных конференциях «Физика.СПб» (г. Санкт-Петербург, 2016, 2022 гг.), на IV и V Международных молодежных школах-семинарах «Наноструктурированные оксидные пленки и покрытия» (г. Петрозаводск, Карелия, 2017, 2021 гг.); на 11 Международной научно-практической конференции "Environment. Technology. Resources" (г. Резекне, Латвия, 2017 г.), на VI Международной Азиатской школе-конференции "Physics and Technology of Nanostructured Materials" (г. Владивосток, 2022 г.), на научных конференциях студентов и аспирантов ПсковГУ (г. Псков, 2021, 2022 гг.).

Достоверность полученных результатов

Основные результаты и выводы диссертации являются достоверными и хорошо обоснованными. Это обеспечивается выбором объектов и комплексным характером исследования, корректностью использованных экспериментальных методик и воспроизводимостью результатов измерений, применением современных методов математической обработки экспериментальных данных, сопоставлением с литературными данными по проблеме исследования, опорой на современные физические представления, соответствием экспериментальных результатов модельным представлениям.

Практическая значимость

В диссертации показано, что оптические свойства нанокomпозиционных материалов Ag/опал и Sn/опал существенно зависят от условий введения (температуры, напряженности электрического поля, длительности процесса электротермодиффузии) металлов в матрицу опала. Последовательность слоёв в многослойной металлodieлектрической гетероструктуре также существенно влияет на её оптические характеристики. Этот результат имеет практическое значение для развития технологии приготовления гибридных плазмон-фотонных гетерокристаллов, позволяющих расширить функциональные возможности фотонных кристаллов.

Содержание работы

Диссертационная работа состоит из введения, трёх глав, заключения и списка литературы из 98 наименований. Общий объем диссертации составляет 124 страницы, включая 74 рисунка и 2 таблицы.

Во введении обосновывается актуальность темы диссертационной работы, определяются цели и задачи проводимого исследования, научная

новизна и практическая значимость полученных результатов, формулируются основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен обзор литературы.

Описан матричный метод получения наноструктур, основанный на внедрении различных материалов в полости и каналы регулярных пористых диэлектрических матриц (цеолитов, опалов, асбестов и др.). Рассмотрено понятие фотонного кристалла, структура которого характеризуется периодическим изменением показателя преломления в пространственных направлениях. Описано распространение поверхностных плазмон-поляритонов в металлodieлектрических системах. Отмечено, что использование плазмон-фотонных гетерокристаллов позволяют расширить функциональные возможности систем по сравнению с обычными фотонными кристаллами за счет переноса возбуждения вдоль границы металл-диэлектрик поверхностными плазмон-поляритонами.

Вторая глава посвящена описанию экспериментальных методов получения и исследования структуры и физических свойств объектов изучения.

Подробно описывается кристаллическая структура цеолитов типов А, Х и М, а также цеолитоподобных алюмофосфатов типа АFI, образованная тетраэдрами TO_4 ($T=Si, Al, P$). В этих полостях и каналах при создании матричного нанокompозита формируются наночастицы вводимого материала. Рассмотрены также структуры хризотил-асбеста и пористого оксида алюминия. Подробно анализируются структурные особенности опалов как фотонных кристаллов.

Далее во второй главе описана методика исследования электрических свойств цеолитов и нанокompозитов на их основе. Наряду со стандартными методами изучения электрических свойств образцов в виде прессованных таблеток автором работы применялись методы измерения электрофизических свойств микроскопических монокристаллов цеолитов.

Структура пористых диэлектрических матриц и нанокompозитов на их основе исследовалась в работе с использованием атомно-силовых и сканирующих электронных микроскопов.

Оптические свойства образцов изучались методами брэгговской спектроскопии с угловым разрешением и спектральной эллипсометрии. Спектры диффузного отражения порошков цеолитов и нанокompозитов на их основе измерялись с помощью спектрофотометра с приставкой диффузного отражения.

Для получения нанокompозиционных материалов матричным методом в работе использовались различные способы, такие как адсорбция из паров,

химический синтез и электротермодиффузия. Слоистые металлодиэлектрические системы на основе опалов были получены методом магнетронного распыления.

В третьей главе представлены результаты экспериментального исследования электрических и оптических свойств матричных нанокомпозитов на основе цеолитов, опалов, асбестов и пористого оксида алюминия, а также слоистых металлодиэлектрических систем.

Показано, что структурный переход, связанный с распадом квазиодномерных йодных цепочек на отдельные молекулы и обнаруженный ранее для алюмофосфата типа AFI, наблюдается в нанокомпозите I/NaA. При этом увеличение диаметра каналов в асбесте приводит к изменению характера температурных зависимостей проводимости.

Обнаружено изменение знака удельной термо-э.д.с. наноструктурированного иодида меди, синтезированного в матрице пористого оксида алюминия, по сравнению с объемным CuI, что связывается с возрастанием концентрации собственных дефектов донорного типа.

Проведенные в диссертации исследования электропроводности образца нанокомпозита висмута в цеолите типа M продемонстрировали стабильность физических характеристик при 30-летнем хранении в атмосферных условиях, что подтверждает преимущество матричного метода получения нанокомпозитов.

Далее в третьей главе описываются оптические характеристики матричных нанокомпозитов и многослойных гибридных металлодиэлектрических структур. Спектр поглощения образца I/NaA демонстрирует «синий» сдвиг края поглощения, обусловленный квантовым размерным эффектом. Обнаружено, что спектры отражения нанокомпозита Ag/опал, полученного методом электротермодиффузии, существенно зависят от условий введения серебра в опаловую матрицу. Увеличение напряженности электрического поля приводит к формированию дендритов в порах, рассеяние света на которых может приводить к образованию несимметричных полос в спектрах отражения нанокомпозита Ag/опал. Аналогичные, но менее выраженные явления наблюдались и в нанокомпозитах Sn/опал. Обработка нанокомпозита Ag/опал в парах йода также вызывала «синий» сдвиг максимума в спектре отражения.

Для исследования возбуждения и распространения поверхностных плазмон-поляритонов в слоистых металлодиэлектрических системах в диссертации изучались свойства двух видов металлодиэлектрических систем, отличающихся чередованием металлических и диэлектрических слоев и морфологией границы раздела металл–диэлектрик: 1) $Ag/SiO_2/Ag/ML/Ag$ и

2) $Ag/ML/Ag/SiO_2$. Наряду с аномальным пропусканием света металлодиэлектрическими системами первого типа наблюдалось его аномальное поглощение в области максимального пропускания резонатора, в отличие от систем второго типа. Расчёты, проведённые на основе анализа полученных в работе экспериментальных данных, позволили также указать возможные направления распространения поверхностных плазмон-поляритонов в металлодиэлектрических плазмон-фотонных гетерокристаллах.

Завершает диссертацию **заключение**, содержащее основные результаты и выводы работы, и **список цитируемой литературы**.

Замечания

Положительно характеризуя работу А.В. Цветкова, можно высказать, однако, и некоторые замечания:

1. В работе приводятся изображения, демонстрирующие дендриты серебра, формирующиеся в нанопористой матрице. Было бы желательно подтвердить эти результаты, а также определить размеры монокристаллических областей дендритов, методом порошковой дифракции рентгеновских лучей.

2. Второе положение, выносимое на защиту, сформулировано в недостаточно конкретной форме.

3. В диссертационной работе имеются стилистические недоработки формального характера. Например, в подписях к рисункам 3.3 и 3.4 есть фрагменты «ВАХ монокристаллического образца нанокompозита М–Ві». Было бы правильнее писать о нанокompозите, полученном введением висмута в монокристаллический образец морденита.

Приведённые выше замечания не влияют на общую положительную оценку работы.

Заключение

Диссертационная работа Цветкова Александра Витальевича «Структура, электропроводность и оптические характеристики нанокompозитов на основе регулярных пористых матриц цеолитов и металлодиэлектрических систем на основе опалов» представляет собой законченное научное исследование, выполненное по актуальной тематике на высоком экспериментальном и теоретическом уровне. Достоверность результатов обеспечена применением современных экспериментальных методик с проверкой их достоверности на измерении известных полученных ранее данных.

Проведённые автором исследования представляют как научный, так и практический интерес. Автореферат и публикации в полной мере отражают содержание диссертации, выводы и заключения обоснованы. Работа отвечает всем требованиям ВАК, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук (п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 24.09.2013 года). Автор диссертационной работы – Цветков Александр Витальевич – достоин присуждения учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

Отзыв рассмотрен и одобрен на научном семинаре кафедры физики твердого тела Санкт-Петербургского государственного университета, протокол № 44/12/15-02-6 от «_29_» сентября 2023 г.

Присутствовало на заседании: 15 чел. Результаты голосования: «ЗА» – 15 чел., «ПРОТИВ» – нет, «ВОЗДЕРЖАЛИСЬ» – нет.

Отзыв составлен профессорами кафедры физики твердого тела Санкт-Петербургского государственного университета Чарной Еленой Владимировной и Вербиным Сергеем Юрьевичем.

Профессор (по специальности
1.3.8 – физика конденсированного состояния)

Е.В.Чарная

Профессор (по специальности
1.3.8 – физика конденсированного состояния)
с возложением обязанностей заведующего
кафедрой физики твердого тела

С.Ю.Вербин

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»

Адрес: 199034, Санкт-Петербург, Университетская набережная, д. 7-9.

Телефон (812) 328-97-01

E-mail: spbu@spbu.ru

