



«УТВЕРЖДАЮ»

Директор ИХФ РАН

д.х.н. В.А.Надточенко

25 мая 2017 г.

## ОТЗЫВ

ведущей организации «Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН» (ИХФ РАН) на диссертацию Заворотного Юрия Станиславовича «ФОТОПРОЦЕССЫ В КИСЛОРОДНО-ДЕФИЦИТНЫХ ЦЕНТРАХ КВАРЦЕВЫХ И ГЕРМАНОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ»,  
представленную на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05 – оптика.

Диссертация Заворотного Ю.С. посвящена изучению фотопроцессов с участием кислород-дефицитных центров второго типа (далее, КДЦ) в чистом кварцевом стекле, кварцевом стекле, легированном германием, а также материале, который можно условно назвать «наночастицы кремния», представляющем собой гибридную структуру из кремниевого ядра, покрытого оболочкой кислород-дефицитного оксида. Исследование свойств кислород-дефицитных центров в стеклах на основе  $\text{SiO}_2$  и  $\text{GeO}_2$  представляет большой интерес, как с практической точки зрения, так и для развития общих представлений о влиянии дефектов на свойства оптических материалов на силикатной основе. Процессы фотоионизации германиевых КДЦ определяют фоторефрактивные свойства легированных германием кварцевых стекол, которые, в свою очередь, обуславливают возможность формирования в таких материалах решеток показателя преломления. Освоение новых оптических диапазонов диктует необходимость изучения фоторефрактивных свойств и чистого кварцевого стекла, которые определяются фотопроцессами в кремнийсодержащих КДЦ. Наконец, изучение фотолюминесцентных и фотохимических свойств наночастиц кремния также

весьма интересно, поскольку такие частицы могут найти применение в качестве фотолюминесцентных меток, материалов солнечной энергетики и фотоники. Таким образом, тематика исследований, результаты которых представлены в диссертации, определяет ее несомненную актуальность.

В своей диссертационной работе Ю.С. Заворотный получил ряд новых оригинальных научных результатов, которые помогают глубже понять и охарактеризовать количественно фотопроцессы с участием кремний- и германийсодержащих КДЦ. Можно перечислить наиболее важные из них:

1. Установлено, что фотоионизация кремний- и германийсодержащих КДЦ под действием импульса ультрафиолетового излучения протекает по двухфотонному механизму. Даны оценки сечения фотоионизации с возбужденных состояний КДЦ.
2. Определена средняя длина пробега фотоэлектрона в кварцевом (чистом и легированном германием) стекле после его образования в результате фотоионизации КДЦ. Определены средние времена жизни фотоэлектрона. Показано, что захват на соседний КДЦ не является механизмом локализации фотоэлектрона.
3. В  $\text{SiO}_2$  стеклах, легированных германием определена величина барьера безызлучательного синглет-триплетного перехода (интеркомбинационной конверсии). При этом оказалось, что она сильно зависит от концентрации германия в образце.
4. Установлено, что при насыщении стекла водородом, КДЦ в триплетном возбужденном состоянии вступают в реакцию с молекулами водорода, что приводит к их необратимой гибели.
5. Показана зависимость спектров фотолюминесценции наночастиц кремния от состава окружающей среды, интенсивности и длины волны лазерного возбуждения.
6. Изучена кинетика деградации фотолюминесценции наночастиц кремния под воздействием облучения. Построена модель процесса фотодеградации с участием кислородно-дефицитных центров оксидной оболочки наночастиц кремния.

Диссертационная работа Ю.С. Заворотного также имеет высокую практическую значимость, которая определяется следующими достижениями диссертанта:

1. В процессе исследований были определены такие важные характеристики кварцевого стекла, как длина пробега и время жизни электронов в зоне проводимости, величина сечений поглощения возбуждённых состояний КДЦ, величина барьеров синглет-триплетной релаксации КДЦ. Эти данные будут полезны для оптимизации таких важных технологических процессов создания волоконно-оптических устройств и приборов интегральной оптики, как запись решеток показателя преломления, полинг и др.

2. Созданная модель фотолюминесценции кремниевых наночастиц и процессов ее деградации безусловно важна для оптимизации способов получения таких частиц с учетом их возможных применений в сферах солнечной энергетики, медицинской диагностики и т.д.

Таким образом, результаты исследований Ю.С. Заворотного представляют несомненный практический интерес. Полученные в работе результаты рекомендуются к использованию в следующих организациях: физический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Институт спектроскопии РАН, Институт общей физики имени А.М. Прохорова РАН, Научный центр волоконной оптики РАН, ИОНХ РАН, Московский технологический университет, и в других институтах РАН и Министерства образования и науки.

Вместе с тем, диссертационной работе присущи некоторые недостатки, часть из которых, возможно, носит характер неточностей:

1. На странице 9 утверждается, что окисленная поверхность наночастиц кремния может характеризоваться составом  $\text{SiO}_x$ , где  $x$  принимает значения от 1 до 3. Однако, оксиды кремния состава  $\text{SiO}_3$  неизвестны и их образование тем более маловероятно в кислород-дефицитных условиях получения наночастиц кремния по упомянутой в диссертации методике.

2. В диссертации мало уделяется внимания структурным аспектам изучаемых явлений – не рассматриваются конкретные модели дефектов, продуктов их фотопревращений, например, в реакции с водородом. Богатый экспериментальный материал, собранный диссертантом мог бы послужить хорошей отправной точкой для разумных предположений относительно структуры подобных центров.

3. Неплохо было бы получить какое-либо объяснение обнаруженному диссертантом факту зависимости величины барьера интеркомбинационной

конверсии в германийсодержащем КДЦ от концентрации германия (см. Таблицу 3.2 диссертации).

4. Из данных, представленных автором следует, что свойства КДЦ на окисленной поверхности кремниевой наночастицы сильно отличаются от таковых для КДЦ в кварцевом стекле. Например, величины энергий электронно-возбужденных состояний существенно меньше для КДЦ на поверхности наночастиц. Неплохо было бы объяснить этот факт.

Несмотря на отмеченные недостатки можно утверждать, что диссертационная работа Ю.С. Заворотного выполнена на высоком уровне. Особенно хочется отметить большой объем разноплановой экспериментальной работы, проделанной автором, и грамотную обработку большого массива результатов этих экспериментов.

Материалы диссертации были представлены на ряде представительных конференций:

1. "Photosensitivity and Quadratic Nonlinearity in Glass Wave Guides: Fundamentals and Applications" Topical Meeting of Optical Society of America (Portland, Oregon, USA, 1995)
2. Bragg gratings, photosensitivity, and poling in glass fibers and waveguides: applications and fundamentals" Topical Meeting of Optical Society of America (Williamsburg, Virginia, USA, 1997)
3. VI Троицкая конференция «Медицинская физика и инновации в медицине» (г. Троицк, Россия, 2014)
4. VIII Научно-практическая конференция «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации» (г. Зеленоградск, Калининградская обл., Россия, 2015)
5. XXV Съезд по спектроскопии (Троицк, Москва, Россия, 2016)

По результатам работы опубликовано 6 статей в рецензируемых научных журналах: «Applied Physics Letters», «Japan Journal of Applied Physics», «Journal of Materials Science», «Физика и химия стекла» (2 статьи), «Российские нанотехнологии». Новизна полученных автором результатов не вызывает сомнения. Автореферат полностью отражает основное содержание диссертации.

Диссертация соответствует требованиям пункта 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 года, и является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи определения фотофизических и фотохимических характеристик кислород-дефицитных центров в стеклах на основе SiO<sub>2</sub>, что имеет значение для развития фотоники, телекоммуникационных и медицинских технологий. Автор диссертации Заворотный Юрий Станиславович заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05 – оптика.

с.н.с. лаборатории гетерогенного катализа ИХФ РАН

к.ф.м.н.



Романов А.Н.

25 мая 2017 г.

Почтовый адрес: 119991, Москва, ул. Косыгина, д.4.

тел.: +7 (905)597-08-66

e-mail: alexey.romanov@list.ru