

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор Федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего образования «Московский
Государственный Университет им. М.В.Ломоносова,

профессор
А.А.Федянин
ноября 2015г.

М.П.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Минаева Никиты Владимировича «ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННОЕ ФОРМИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И СТРУКТУР ИЗ НИХ В ПОЛИМЕРНЫХ И ПОРИСТЫХ ОПТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 05.27.03 - «Квантовая электроника»

Диссертационная работа Минаева Н. В. «Лазерно-индуцированное формирование наночастиц благородных металлов и структур из них в полимерных и пористых оптических материалах» посвящена разработке новых подходов к получению нанокompозитных оптических материалов путем создания наночастиц (НЧ) благородных металлов и формирования структур из них в пористых и полимерных матрицах с использованием сверхкритических флюидов (СКФ) и лазерного излучения. В процессе диссертационных исследований предложен, разработан и реализован ряд лазерных методов формирования в полимерах и пористых материалах различных структур из наночастиц благородных металлов. Кроме того, разработаны методы контроля процесса формирования структур и исследования их характеристик. Также соискателем разработан перспективный для создания нанокompозитов метод формирования СКФ коллоидов благородных металлов с помощью лазерной абляции в среде сверхкритического CO_2 (скCO_2).

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, благодарностей и списка литературы. Объем диссертации составляет 122 страницы, 60 рисунков и список литературы, состоящий из 121 источника.

Первая глава содержит обзор современной литературы по методам получения металлических наночастиц и нанокompозитных материалов на основе прозрачных пористых и полимерных матриц. Здесь рассмотрены различные методы синтеза и исследования плазмонно-резонансных наночастиц благородных металлов, подходы к получению композитных материалов и формированию структур из плазмонных наночастиц в объеме оптически

прозрачных матриц, а также способы исследования свойств получаемых нанокомпозитных материалов. Рассмотрены достоинства и недостатки известных разработанных методов модификации готовых полимерных и пористых оптических материалов. Рассмотрен метод СКФ импрегнации оптических матриц металлоорганическими прекурсорами с последующим восстановлением прекурсора и очисткой матрицы от лигандов - продуктов разложения. Рассмотрен метод получения СКФ коллоидов наночастиц благородных металлов с помощью лазерной абляции. В конце главы, на основании данных литературного обзора сформулированы цели и задачи настоящей работы.

Последующие главы (вторая, третья, четвертая и пятая) посвящены непосредственно результатам эксперимента и их обсуждению. Заслуживает внимания, что в конце каждой работы автор приводит краткие выводы по этой части работы. Это существенно облегчает чтение и понимание изложенного материала.

Вторая глава состоит из трех частей. В первой части рассмотрена экспериментальная установка, методы и материалы, используемые в работе. Вторая часть посвящена результатам исследований по лазерно-индуцированному формированию детерминированных двумерных и одномерных структур из наночастиц серебра в полимерных матрицах, насыщенных прекурсорами серебра в среде сверхкритического CO_2 . В третьей части представлены результаты исследований по формированию впервые полученных плоскостных структур из наночастиц серебра в полимерных плёнках при воздействии лазерного излучения. Диссертантом предложены объяснения этого явления.

Глава 3 посвящена исследованию процесса формирования филаментных структур из наночастиц благородных металлов в оптически прозрачных материалах, насыщенных прекурсорами благородных металлов. Представлены результаты исследования структур, полученных при различном сочетании используемых матриц и прекурсоров благородных металлов. Предложена модель, описывающая механизм образования филаментных структур, показано что формированию филаментной структуры способствует рост показателя преломления в облучаемой области образца, за счет появления в ней большой по сравнению с окружающей средой концентрации атомов металла, образующих НЧ, что приводит к дополнительной фокусировке проходящего излучения в среде и дальнейшему процессу роста филаментов.

В главе 4 соискателем изложен разработанный метод формирования наночастиц серебра и структур из них в кварцевом аэрогеле в среде сверхкритического CO_2 с использованием низкоинтенсивного непрерывного лазерного излучения. Показана возможность получения множественных филаментных структур из наночастиц серебра в аэрогелях, аналогичных

полученным в главе 3 структурам на основе полимерных и пористых оптических матриц и прекурсоров золота и серебра. Отмечено что предложенный метод является перспективным и практически безальтернативным способом создания сверхлегкого оптического нанокомпозита на основе кварцевого аэрогеля и плазмонных наночастиц.

Глава 5 посвящена разработке и исследованию процесса формирования и распада СКФ коллоидов наночастиц серебра методом абляции металлической мишени в среде сверхкритического CO_2 . Исследовано влияние плотности среды сверхкритического флюида на динамику формирования коллоидного раствора в процессе лазерной абляции, показано влияние на размер получаемых наночастиц, а также на скорость агрегации малых частиц и динамику распада коллоида, вызванного гравитационной седиментацией НЧ в среде СКФ.

В целом диссертационная работа представляет собой законченное научное исследование на актуальную тему. В диссертации представлены результаты исследований, выполненных лично автором или при его решающем участии в период с 2008 года. Личный вклад автора заключался в проектировании и изготовлении лабораторных установок, разработке методик импрегнации и подборе оптимальных параметров, проведении физико-химических процессов в среде scCO_2 , проведении спектроскопических исследований полученных образцов, экспериментальном исследовании процессов лазерного облучения фоточувствительных образцов с целью формирования различных структур из металлических НЧ в объеме материала, интерпретации полученных результатов.

Научная новизна диссертационной работы заключается в том, что:

1. Получены новые фоточувствительные матрицы на основе полимерных и пористых прозрачных оптических материалов, насыщенные различными прекурсорами серебра и золота. На основе полученных фоточувствительных материалов с помощью лазерного излучения созданы структурированные нанокомпозитные материалы с различными структурами из наночастиц серебра и золота, повторяющими структуру светового поля. Получены прототипы фото- и термостабильных дифракционных решеток из наночастиц серебра в полимерных композициях на основе олигоуретанметакрилата с периодом $\sim 3\text{-}4$ мкм.
2. Впервые с помощью излучения твердотельного лазера с диодной накачкой с длиной волны 532 нм получены периодические плоскостные структуры из наночастиц серебра в фторакрилатных полимерных пленках, импрегнированных фоточувствительным соединением серебра $\text{Ag}(\text{hfac})\text{COD}$ в среде сверхкритического диоксида углерода (scCO_2), с характерным периодом 90 – 120 нм. Предложена модель, согласно которой формирование

структур связано с интерференционными эффектами и образованием стоячих волн в облучаемой пленке.

3. С помощью непрерывного лазерного излучения видимого диапазона в объемных образцах впервые получены нитеподобные (филаментные) структуры (длиной до 5 мм, толщиной 5-90 мкм) из наночастиц золота и серебра в различных комбинациях матриц и прекурсоров. Предложена модель формирования таких структур, связанных с эффектом самоканализирования лазерного излучения в среде с изменяющимся показателем преломления за счет формирования в ней наночастиц серебра.
4. Реализован новый процесс получения СКФ коллоидов наночастиц серебра различной плотности путем лазерной абляции в scCO_2 . Методом *in situ* абсорбционной спектроскопии определена динамика процесса образования, трансформации и распада полученных СКФ коллоидов.

Отметим некоторые недостатки работы.

1. Защищаемые положения не содержат основные лазерные параметры, при которых были получены результаты выполненного исследования. Не очевидно, что сформулированные защищаемые положения носят универсальный характер.
2. При описании результатов лазерно-инициированного создания филаменто-подобных структур из наночастиц золота и серебра в объемных образцах следовало бы проанализировать вопрос об электропроводимости созданных структур, что дало бы возможность сделать вывод о потенциальной возможности практического применения данного явления.
3. В приведенном списке публикаций по теме диссертации (стр.110) ссылка, стоящая под номером 1 не имеет отношения к соискателю.

Диссертационная работа Минаева Н.В. содержит ряд новых интересных результатов, научная достоверность которых не вызывает сомнения. Результаты работы нашли отражение в двенадцати публикациях в ведущих рецензируемых журналах и одном патенте РФ на полезную модель. Материалы диссертации прошли апробацию на всероссийских и международных научных конференциях, школах и семинарах.

Содержание диссертационного исследования соответствует формуле и области исследования специальности 05.27.03 – “Квантовая электроника”, что подтверждается апробацией работы, ее научной новизной и практической значимостью. Все материалы и основные результаты диссертационной работы изложены в опубликованных соискателем научных работах. Автореферат в полной мере отражает основное содержание диссертации.

По новизне и актуальности полученных результатов, уровню их обсуждения и практической значимости диссертация Минаева Н. В. В полной мере соответствует критериям, предъявленным к кандидатским диссертациям, установленным п.8 «Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации (№ 842 от 24 сентября 2013 г.), а ее автор, Минаев Никита Владимирович, безусловно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 05.27.03 - Квантовая электроника.

Доклад по диссертационной работе и отзыв обсуждены на семинаре кафедры общей физики и волновых процессов и международного учебно-научного лазерного центра Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова 16 октября 2015г.

Отзыв составили:

директор МЛЦ МГУ,
профессор



В..А.Макаров

д.ф.-м.н, профессор,
специальность 01.04.21



В.Т. Платоненко

адрес: Москва, 119991, Ленинские горы, 1, стр. 62, ГСП-1, Международный учебно-научный лазерный центр Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова (МЛЦ МГУ).

Тел.: тел. +7-495-939-3113

e-mail: vtplatonenko@gmail.com