

ОТЗЫВ

официального оппонента д.ф.-м.н. Рыбина Михаила Валерьевича
о диссертационной работе Куликовой Дарьи Павловны
«Газохромные эффекты в наноструктурах на основе оксидов переходных
металлов и металлического катализатора в водородосодержащей атмосфере»,
представленной на соискание учёной степени кандидата
физико-математических наук по специальности 1.3.6. Оптика

Диссертационная работа Д.П. Куликовой посвящена проявлению газохромного и газогирохромного эффектов в наноплёнках и наноструктурах на основе переходных металлов и их оксидов в атмосфере с повышенной концентрацией водорода. Как известно, водород является перспективным источником энергии и крайне взрывоопасным газом, и детектирование концентрации водорода необходимо для обеспечения безопасности. В настоящее время разрабатывается множество реализаций сенсоров водорода, в том числе оптических, в которых газочувствительным элементом является газохромный материал. Используя эллипсометрию, соискатель определила спектральную зависимость комплексной диэлектрической проницаемости оксида вольфрама в процессе газохромного окрашивания и проанализировала изменение от времени, что позволило провести оптимизацию резонансных высокочастотных газочувствительных структур с целью увеличения чувствительности к водороду. Часть работы, касающаяся изготовления и изучения оптических и физико-химических свойств лазерно-структурированных наноплёнок палладия, важна для повышения эффективности детектирования водорода с помощью систем на основе данного каталитического металла. Кроме того, в диссертации продемонстрировано увеличение фарадеевского вращения в наноплёнках оксидированного пермаллоя и показана возможность их использования в качестве магнитооптического газочувствительного материала для детектирования водорода. Для данного материала продемонстрировано, что детектирование водорода в многопроходных схемах приводит к кратному увеличению полезного сигнала, что представляет интерес для сенсорики.

Текст диссертационной работы состоит из введения, четырёх глав и заключения. Общий объём работы составляет 149 страниц и включает 50 рисунков и 1 таблицу. Список цитированной литературы насчитывает 181 публикацию.

Во **введении** содержится описание актуальности тематики исследования, сформулированы цели и задачи работы. Отмечена научная новизна и практическая значимость полученных результатов, представлены положения, выносимые на защиту. Приведены сведения об апробации диссертационной работы.

Первая глава содержит описание физических, оптических и магнитооптических свойств материалов, изучаемых в рамках данной диссертационной работы. Показаны различные реализации оптических сенсоров водорода, представленные в литературных источниках, и подчеркивается недостаточ-

ность исследований оптических и магнитооптических эффектов в соответствующих газочувствительных материалах и структурах.

Во **второй главе** представлены экспериментальные исследования оптических констант оксида вольфрама на различных стадиях окислительно-восстановительной реакции. Для решения этой задачи был предложен способ измерения спектров эллипсометрических параметров газохромных материалов в процессе их окрашивания в газе. Было установлено, что при взаимодействии с водородом в спектральной зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости появляется полоса поглощения, которая была описана двумя гауссовыми контурами. Показано, что центральные энергии гауссовых функций не меняются в процессе окрашивания оксида вольфрама, а их интегралы возрастают по экспоненциальному закону, причём низкоэнергетическая полоса E_1 появляется в спектральной зависимости ε_2 раньше, чем высокоэнергетическая E_2 . На основании полученных зависимостей был сделан вывод, что два гауссовых контура обусловлены формированием центров окраски – кислородных вакансий – на начальных этапах окрашивания на поверхности наночастиц оксида, а на последующих – в объёме. Также приведён график первых производных по времени показателя преломления и коэффициента экстинкции WO_3 в ходе восстановительной реакции и обсуждается связь данных зависимостей с закономерностями процесса формирования контуров E_1 и E_2 .

Третья глава посвящена изучению структурных, химических и оптических свойств наноструктур Pd/PdO, сформированных на поверхности наноплёнки палладия с помощью лазерного отжига. Установлено, что под воздействием лазерного излучения палладий окисляется до оксида палладия, характеризующегося отличными от палладия оптическими константами и необратимо восстанавливающегося до палладия в водороде. С использованием такого способа на поверхности наноплёнки Pd был сформирован массив наноструктур-меандров Pd/PdO, отличающихся структурными параметрами. Показано, что интенсивность рассеянного наноструктурой излучения и амплитуда его изменения в водородосодержащей атмосфере сильно зависят от периода наноструктур и мощности лазерного излучения, используемого для отжига. Для наноструктуры с оптимальными параметрами продемонстрирована линейная зависимость скорости оптического отклика от концентрации водорода в воздухе и возможность её многократного использования.

В **четвёртой главе** диссертационной работы изучаются спектры пропускания и фарадеевского вращения наноплёнок пермаллоя, подвергнутых термическому отжигу в воздухе. Обнаружено, что их магнитооптическая добротность увеличивается более чем на порядок для оптимальной температуры отжига. Было установлено, магнитооптический отклик окисленного пермаллоя, покрытого каталитическим слоем, изменяется в атмосфере с повышенной концентрацией водорода. Экспериментально продемонстрировано – данный отклик увеличивается при многократном проходе света через образец, что свидетельствует об изменении магнитной подсистемы вещества

Заключение содержит информацию об основных результатах работы,

библиографический список опубликованных работ автора по теме диссертации и общий список цитируемой литературы.

Диссертационная работа выполнена на высоком научном уровне, апробирована публикациями в соответствующих исследовательской области научных журналах (в том числе высокорейтинговых) и докладами на конференциях различного уровня. Основными **достоинствами работы** можно назвать следующее:

- Определены спектральные диапазоны, в которых происходят наиболее быстрые и амплитудные изменения показателя преломления и коэффициента экстинкции оксида вольфрама в процессе газохромного окрашивания;
- С помощью простого способа отжига лазерным излучением сформированы наноструктуры Pd/PdO, скорость отклика на водород которых на три порядка больше, чем у планарной наноплёнки оксида палладия;
- Впервые продемонстрировано изменение магнитных гиротропных свойств оксида металла в водороде.

Автореферат соответствует тексту диссертационной работы.

В то же время к работе имеется ряд замечаний:

- В Главе 2 утверждается, что исследованная плёнка оксида вольфрама является аморфной, но не приведены результаты экспериментальных измерений, подтверждающих данный факт.
- В разделе 2.3 применение дисперсионной функции Коди-Лоренца приводит к наилучшему результату аппроксимации спектральной зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости оксида вольфрама. Однако не упоминаются полученные в результате аппроксимации величины параметров, входящих в формулу данной функции (8) (на стр. 39) как для исходного состояния WO₃, так и для окрашенного в водороде.
- В Главе 3 отсутствует оценка температуры, до которой нагревается палладий при его отжиге сфокусированным лазерным излучением для формирования наноструктур Pd/PdO.
- В разделе 3.3 обсуждается высотный профиль для наноструктуры Pd/PdO со средним значением периода d и мощностью лазерного излучения P . Имеются ли данные о структурных особенностях НС, сформированных при других параметрах?
- В качестве катализатора в Главах 2 и 3 выступал палладий, а в Главе 4 – платина. Чем обусловлен данный выбор?
- Для наноплёнок окисленного пермаллоя в Главе 4 не приведено исследований, напрямую иллюстрирующих распределение оксидов и металлов по глубине плёнки.

При этом указанные замечания не умаляют значимости полученных

автором результатов и не влияют на общую высокую оценку диссертационной работы. Соискатель получил большое количество принципиально новых результатов, важных в соответствующей области физики, поэтому диссертация заслуживает высокой оценки.

Общее впечатление о диссертационной работе Д.П. Куликовой положительное. Считаю, что диссертация «Газохромные эффекты в наноструктурах на основе оксидов переходных металлов и металлического катализатора в водородосодержащей атмосфере» соответствует специальности 1.3.6. «Оптика» (по физико-математическим наукам), а также критериям, определённым пп. 2.1–2.5 «Положения о присуждении учёных степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова», предъявляемым к кандидатским диссертациям, и оформлена согласно приложениям № 8 и 9 «Положения о совете по защите диссертаций на соискание учёной степени кандидата наук, на соискание учёной степени доктора наук Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова», а её автор — Куликова Дарья Павловна — заслуживает присуждения учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.6. «Оптика».

Официальный оппонент:

доктор физико-математических наук,
ведущий научный сотрудник, профессор физического
факультета физико-технического мегафакультета
Национального исследовательского университета ИТМО

Рыбин Михаил Валерьевич

«03» декабря 2024 г.

Контактные данные:

тел.: +7 (812) 607-04-74

E-mail: m.rybin@metalab.ifmo.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена докторская диссертация:

01.04.07 — «Физика конденсированного состояния»

Адрес места работы:

197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., д. 49, лит. А.

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Национальный исследовательский университет
ИТМО» (НИУ ИТМО)

Телефон: +7 (812) 607-04-74; e-mail: so@itmo.ru