

УТВЕРЖДАЮ:

Директор НИИЯФ МГУ
профессор М.И.Панасюк



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Научно-исследовательского института ядерной физики имени Д.В.Скобельцына
Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Московский государственный университет
имени М.В.Ломоносова»

Диссертация «Фотопроцессы в кислородно-дефицитных центрах кварцевых и германосиликатных стекол» выполнена в отделе физических проблем квантовой электроники Научно-исследовательского института ядерной физики имени Д.В.Скобельцына Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

В период подготовки диссертации соискатель Заворотный Юрий Станиславович работал в лаборатории синхротронного излучения и спектроскопии твердого тела отдела физических проблем квантовой электроники Научно-исследовательского института ядерной физики имени Д.В.Скобельцына Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова в должностях инженера, инженера второй категории, ведущего электроника, научного сотрудника. В настоящее время работает в лаборатории синхротронного излучения и спектроскопии твердого тела в должности научного сотрудника.

В 1992 г. Ю.С.Заворотный окончил физический факультет Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова» по специальности «Физика». В 2002 г. зачислен на физический факультет в качестве соискателя степени кандидата физико-математических наук для сдачи экзаменов кандидатского минимума.

Справка о сдаче кандидатских экзаменов выдана в 2017 г. Московской государственной академией водного транспорта – филиалом Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Государственный университет морского и речного флота имени адмирала С.О.Макарова».

Научный руководитель – кандидат физико-математических наук Рыбалтовский Алексей Ольгердович, ведущий научный сотрудник лаборатории синхротронного излучения и спектроскопии твердого тела отдела физических проблем квантовой электроники Научно-исследовательского института ядерной

физики имени Д.В.Скобельцына Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

По итогам обсуждения принято следующее заключение:

Диссертационная работа Заворотного Юрия Станиславовича посвящена изучению фотоиндуцированных химических реакций, обусловленных дефицитом кислорода в чистых и легированных германием кварцевых стёклах.

Оценка выполненной соискателем работы.

В ходе диссертационного исследования соискателем поставлены и успешно решены следующие задачи, касающиеся выяснения механизмов fotocувствительности кварцевых и германосиликатных стёкол, а также гибридных наночастиц кремния, содержащих оксидную кислородно-дефицитную оболочку:

Определена взаимосвязь лазероиндуцированного разрушения кислородно-дефицитных центров кварцевого и германосиликатного стекла с фотоионизацией этих центров, выполнена оценка длины пробега и времени жизни электронов в зоне проводимости образцов кварцевых стёкол с различным уровнем дефицита кислорода.

Определены роль триплетно-возбуждённого состояния германиевого кислородно-дефицитного центра для фотохимических процессов в германосиликатном стекле, и влияние молекулярного водорода на эти процессы.

Для имеющихся гибридных наночастиц кремния Si/SiO_x (где Si - кремниевое ядро наночастицы, SiO_x – оболочка наночастицы, состоящая из оксидов, соответствующих валентным состояниям кремния Si^{1+} , Si^{2+} и Si^{3+}) и материалов на их основе, в ходе исследований спектров фотолюминесценции, изучены эффекты их фотодеградации как люминесцентного материала под действием непрерывного лазерного излучения. Предложена модель, объясняющая роль кислородно-дефицитных центров оболочки наночастиц в такой фотодеградации.

Актуальность работы обусловлена интересом к кварцевому стеклу как материалу для создания оптических, электронных, оптоэлектронных устройств для энергетики, информатики и коммуникаций. Технологии создания упорядоченных структур показателя преломления, структур и зон оптической нелинейной восприимчивости в объёме кварцевого стекла с помощью оптических методов могут совершенствоваться благодаря улучшению понимания механизмов fotocувствительности чистых и легированных кварцевых стёкол.

На сегодняшний день существуют лишь самые общие представления о механизмах фотолюминесценции в гибридных наночастицах кремния. Процессы, приводящие к деградации люминесцентных свойств наночастиц, а также факторы, отвечающие за их фотостойкость или fotocувствительность, требуют

детального изучения с тем, чтобы обеспечить возможность управления фотолюминесцентными свойствами наночастиц и материалов на их основе.

Наиболее существенные результаты диссертационной работы:

С помощью прямых измерений фототоков смещения для кремниевых и германиевых кислородно-дефицитных центров (КДЦ) окраски кварцевых стёкол установлена двухфотонная (двухступенчатая) природа их фотоионизации импульсным лазером на длине волны 248 нм.

Средняя длина пробега электрона, полученного в ходе такого процесса, и измеренная по декременту затухания импульсов фототока вследствие эффекта экранировки для кварцевых стёкол, составляет от двух до пяти элементарных размеров решётки кварцевого стекла.

Для германостиликатных стёкол с содержанием германия 2.3, 11 и 23 мол.% установлена величина барьера интеркомбинационной конверсии германиевого кислородно-дефицитного центра из синглетного возбуждённого состояния в триплетное возбуждённое состояние. Эта величина составляет 40, 32 и 18 мэВ соответственно.

Предложена модель, объясняющая фоточувствительность гибридных наночастиц кремния, согласно которой фотовыжигание люминесцентных центров с полосой фотолюминесценции при 800-850 нм вызвано переносом электрона от возбужденного КДЦ к подходящей ловушке, а пострадиационное восстановление люминесценции вызвано процессами туннельной рекомбинации электрона и ионизованного КДЦ.

Научная новизна обусловлена рядом экспериментальных результатов, впервые полученных в данной работе.

Измерения фототока в чистых и легированных германием КС, выполненные синхронно с регистрацией триплетной фотолюминесценции КДЦ при возбуждении образцов импульсным излучением лазера на длине волны 248 нм выполнены впервые и представляют фундаментальный интерес с точки зрения изучения подвижности зарядов в сетке стеклообразного диоксида кремния.

Оценка барьера интеркомбинационной конверсии и оценка энергии активации фотохимической реакции распада КДЦ проводились различными авторами. Однако выводы по влиянию концентрации КДЦ и водорода на эти параметры не могли быть сделаны без систематического исследования, осуществляемого на образцах одного типа. В настоящей работе представлено такое исследование, проведённое в широком диапазоне температур для образцов стёкол с различной концентрацией КДЦ и разной концентрацией молекулярного водорода в этих образцах.

Исследования фотолюминесцентных свойств гибридных наночастиц кремния, представленные в данной работе, охватывают фотостойкость композитных материалов на базе наночастиц, включая результаты по деградации

интенсивности ФЛ под действием лазерного излучения и её последующего пострадиационного восстановления. Такие исследования систематизируются впервые.

Научная и практическая значимость

Установление конкретных механизмов релаксации оптического возбуждения для кремниевых и германиевых кислородно-дефицитных центров кварцевого стекла под действием импульсного лазера 248 нм представляет интерес с точки зрения фундаментальных представлений о процессах взаимодействия лазерного излучения с дефектными центрами в прозрачном аморфном диоксиде кремния.

Выполненные в данной работе оценки параметров кварцевого стекла, таких как длина пробега и время жизни электронов в зоне проводимости, величина сечений поглощения возбуждённых состояний дефектных центров, величина барьеров синглет-триплетной релаксации этих центров, могут быть использованы для совершенствования моделей центров окраски, структуры кварцевого стекла, химических реакций, протекающих в кварцевых стёклах.

Результаты исследований, касающиеся фотохимических реакций на поверхности гибридных наночастиц кремния, могут найти применение для создания наночастиц с управляемой фоточувствительностью. Например, наночастицы с очень высокой фоточувствительностью могут быть использованы для оптической записи информации со сверхвысокой плотностью. Напротив, для решения задач биовизуализации необходимы наночастицы, обладающие фотолюминесценцией, устойчивой к лазерному воздействию.

Личный вклад соискателя. Все вошедшие в диссертационную работу оригинальные данные получены лично автором, либо при его непосредственном участии. Автором осуществлялось планирование и проведение экспериментов, сборка и наладка экспериментального оборудования, обработка экспериментальных данных, анализ экспериментальных результатов. Совместно с руководителем к.ф.-м.н. Рыбалтовским А.О. проходило обсуждение и обобщение научных результатов.

Достоверность и обоснованность полученных результатов подтверждается систематическим характером проведённых исследований; использованием современной аппаратуры и методов обработки полученных результатов; полученные результаты согласованы с результатами исследований других авторов в тех случаях, когда такие результаты имеются.

Ценность научных работ соискателя заключается в последовательном применении оптических методов исследования к материалам, находящим применение в создании оптических, электронных, оптоэлектронных устройств для энергетики, информатики и коммуникаций. В научных работах отражены результаты систематических исследований, углубляющие представление о механизмах фоточувствительности кварцевых и германосиликатных стёкол, а

также гибридных наночастиц кремния, содержащих оксидную кислородно-дефицитную оболочку.

Апробация работы.

Результаты, представленные в диссертационной работе, обсуждались на научных конференциях, где были представлены докладами:

1. Bagratashvili V.N., Tsypina S.I., Chernov P.V., Rybaltovsky A.O., Zavorotny Yu.S., Alimpiev S.S., Simanovskii Ya.O., Dong L., Russell P.St.J.. **UV laser induced photocurrent in oxygen deficient silica and germanosilicate glasses.** *Technical Digest "Photosensitivity and Quadratic Nonlinearity in Glass Wave Guides: Fundamentals and Applications, September 9-11, 1995, Portland, Oregon: Summaries of the Papers Presented at the Topical Meeting", Optical Society of America, 1995, p.208-211*
2. Bagratashvili V.N., Tsypina S.I., Chernov P.V., Rybaltovskii A.O., Zavorotny Yu.S., Dong L. **Effect of molecular hydrogen on low-intensity UV photochemistry of germanosilicate glasses.** *Bragg gratings, photosensitivity, and poling in glass fibers and waveguides: applications and fundamentals: technical digest, October 26-28, 1997, Williamsburg Marriott, Williamsburg, Virginia, USA, p.68-70*
3. Рыбалтовский А.О., Гаршев А.В., Дорофеев С.Г., Заворотный Ю.С., Ищенко А.А., Кононов Н.Н., Минаев Н.В., Минаева С.А., Свиридов А.П., Тимашев П.С., Фекличев Е.Д., Баграташвили В.Н. **Получение, спектральные и структурные свойства люминесцентного нанокремния, предназначенного для медицинских применений.** в сборнике VI Троицкая конференция "Медицинская физика и инновации в медицине" 2-6 июня 2014, г.Троицк. Сборник трудов конференции, Типогр. ООО «Тровант» г.Москва г.Троицк, том 6, тезисы, с.245-247
4. Заворотный Ю.С., Рыбалтовский А.О., Баграташвили В.Н., Дорофеев С.Г., Ищенко А.А., Тимашев П.С., Чурбанов С.Н. **Полимерные композиты на основе частиц НК-Si, полученные диффузионным внедрением в среде сверхкритического диоксида углерода.** Сборник: VIII Научно-практическая конференция «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации», 2015 . – Зеленоградск, Калининградская обл., изд. ЗАО «Шаг» (г.Москва), с.70-72
5. Свиридов А.П., Ищенко А.А., Рыбалтовский А.О., Заворотный Ю.С., Фекличев Е.Д., Задорожный Р.Р., Баграташвили В.Н.. **Красно-инфракрасная фотолюминесценция наночастиц кремния Si/SiO_x, синтезированных из монооксида кремния.** XXV Съезд по спектроскопии: Сборник тезисов. Троицк, Москва. 3–7 октября 2016г. 2-е издание, исправленное [Электронное издание]. – Москва: МПГУ, 2016, с.142-143

По материалам диссертационной работы опубликовано шесть статей в реферируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК, из них три статьи опубликованы в международных журналах. Основные результаты диссертации полностью отражены в данных публикациях:

1. Bagratashvili V.N., Tsypina S.I., Chernov P.V., Rybaltovskii A.O., Zavorotny Yu.S., Alimpiev S.S., Simanovskii Ya.O., Dong L., Russel P.St.J. **Direct observation of ultraviolet laser induced photocurrent in oxygen deficient silica and germanosilicate glasses.** *Appl.Phys.Letters*, 1996, **68**(12), p.1616-1618
2. Заворотный Ю.С., Рыбалтовский А.О., Чернов П.В., Баграташвили В.Н., Цыпина С.И., Донг Л. **Каналы релаксации возбуждения триплетного состояния кислородно-дефицитного центра в кварцевых стеклах, легированных германием.** *Физика и химия стекла*, 1997, **23**(1), с.98-107
3. Заворотный Ю.С., Рыбалтовский А.О., Чернов П.В., Баграташвили В.Н., Попов В.К., Цыпина С.И., Донг Л. **Спектроскопическое изучение роли молекулярного водорода в фотоиндуцированных преобразованиях кислородно-дефицитных центров кварцгерманатных стекол.** *Физика и химия стекла*, 1997, **23**(6), с.629-642
4. Dong L., Bagratashvili V.N., Tsypina S.I., Zavorotny Y.S., Rybaltovskii A.O., Chernov P.V., Alimpiev S.S., Simanovskii Y.O. **One photon and two photon process in photo-decomposition of germanium oxygen deficient centres.** *Jap. J. of Appl. Phys.*, 1998, **37**(51), p.12-14
5. Rybaltovskiy A.O., Ischenko A.A., Zavorotny Y.S., Garshev A.V., Dorofeev S.G., Kononov N.N., Minaev N.V., Minaeva S.A., Sviridov A.P., Timashev P.S., Khodos I.I., Yusupov V.I., Lazov M.A., Panchenko V.Ya., Bagratashvili V.N. **Synthesis of photoluminescent Si/SiO_x core/shell nanoparticles by thermal disproportionation of SiO: structural and spectral characterization.** *Journal of Materials Science*, 2015, **50**(5), p.2247-2256
6. Рыбалтовский А.О., Заворотный Ю.С., Свиридов А.П., Фекличев Е.Д., Ищенко А.А., Баграташвили В.Н. **Широкополосная люминесценция гибридных наночастиц Si/SiO_x, полученных из монооксида кремния.** *Российские нанотехнологии*, 2015, **10**(9-10), с.106-115

Диссертация «Фотопроцессы в кислородно-дефицитных центрах кварцевых и германосиликатных стекол» Заворотного Юрия Станиславовича рекомендуется к защите на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05 – оптика.

Заключение принято на заседании Совета отдела физических проблем квантовой электроники (ОФПКЭ) Научно-исследовательского института ядерной

физики имени Д.В.Скобельцына Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

Присутствовало на заседании - 8 чел. Результаты голосования «за» - 8 чел., «против» - 0 чел., «воздержались» - 0 чел., протокол № 78 от 31 января 2017 г.

Председатель Совета ОФПКЭ
д.ф.-м.н.



А.Н. Васильев

Секретарь Совета ОФПКЭ
к.ф.-м.н.



В.И. Герасимова