

Отзыв официального оппонента на диссертационную работу

Осипова Антона Владиславовича

«Лазерный синтез линейных углеродных структур»,

представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.19. Лазерная физика

Актуальность избранной темы

В диссертационной работе Осипова А.В. решается проблема синтеза и стабилизации линейных углеродных цепей. Основной проблемой при практическом использовании этих структур является их высокая химическая нестабильность и стремление к превращению в другие формы углерода. Автором разработан комплексный подход, основанный на хорошо известном методе лазерной абляции в жидкости с последующей стабилизацией получаемых структур наночастицами благородных металлов. Этот подход не только решает проблему нестабильности карбонов, но и позволяет контролировать их морфологию и пространственную организацию. Исследование оптических свойств полученных структур открывает перспективы для разработки элементов оптики, высокочувствительных сенсоров и устройств нанофотоники. Результаты работы имеют существенное прикладное значение для различных направлений нанотехнологий и фотоники.

Содержание работы

Работа изложена на 125 страницах и состоит из введения, 4 глав, заключения и списка литературы, включающего 140 источников. Диссертационная работа содержит 46 рисунков и содержит 1 таблицу.

Во введении и первой главе диссертационной работы сформулированы цель, научная новизна и практическая ценность, а также представлены основные положения, выносимые на защиту. Особое внимание уделено обоснованию актуальности работы, которая заключается в решении проблемы управляемого синтеза и стабилизации линейных углеродных цепей. Приводится обзор современных достижений в области лазерного синтеза и исследования углеродных материалов, с детальным рассмотрением методик лазерной абляции в жидкой среде. Также систематизированы основные задачи исследования, описана методологическая база и комплекс применяемых диагностических методов, включая спектроскопические исследования, электронную микроскопию и анализ люминесцентных свойств.

Во второй главе представлены результаты изучения процессов лазерно-индукционного синтеза и модификации углеродных материалов (шунгит, пирографит, стеклоуглерод) в жидкой среде. Изучено влияние

параметров лазерного излучения (длительность импульса, энергия, плотность мощности) на морфологические характеристики и фазовый состав синтезированных наноструктур.

С помощью методов растровой электронной микроскопии и рамановской спектроскопии продемонстрирована возможность контролируемого получения углеродных аллотропов с доминированием sp^2 -или sp^3 -гибридизации при различных условиях облучения. Установлены оптимальные режимы синтеза, обеспечивающие формирование наночастиц с узким размерным распределением в диапазоне 40-100 нм.

В третьей главе представлены результаты работы по синтезу и стабилизации линейных углеродных цепей, получаемых методом лазерной абляции шунгитовых мишеней в жидкой среде. Показано, что добавление наночастиц золота диаметром приблизительно 10 нм в коллоидную систему приводит к эффективной стабилизации цепей. Этот эффект достигается благодаря образованию связей между золотом и углеродом (Au-C), что предотвращает сворачивание и агрегацию цепей. Для подтверждения результатов использовались современные аналитические методы. Рамановская спектроскопия и просвечивающая электронная микроскопия подтвердили образование полиионных структур с длиной цепей до 24 атомов. Методом рентгеноструктурного анализа исследована упаковка цепей и определены параметры решетки.

Оптические исследования выявили корреляцию между длиной цепи и характеристиками люминесцентных свойств. Показано, что метод осаждения стабилизованных цепей на кварцевые подложки позволяет создавать ориентированные массивы.

В четвертой главе представлены результаты исследования оптических свойств ориентированных плёнок, состоящих из цепочек углеродных структур, стабилизованных наночастицами золота. Продемонстрирована анизотропия оптических свойств (спектры поглощения и люминесценции) от ориентации углеродных цепей и поляризации возбуждающего излучения.

С помощью метода временно-разрешенной фотолюминесценции при криогенных температурах идентифицированы экситонные состояния с временем жизни ~ 1 нс, интерпретированные как триплетные экситоны и трионы. Зарегистрирован плазмон-индукционный сдвиг люминесценции в синюю область спектра.

Полученные результаты демонстрируют значительный потенциал применения ориентированных плёнок из углеродных цепей для создания новейших поляризационно-чувствительных элементов нанофотоники и оптоэлектроники.

В заключении соискателем сформулированы основные результаты, полученные при выполнении работы.

Научная новизна работы заключается в разработке двухстадийного метода лазерно-индуцированного синтеза и стабилизации линейных углеродных цепей с использованием наночастиц золота, в результате которого впервые получены наноразмерные кристаллы из параллельных массивов углеродных цепей, способных к оптическому возбуждению экситонов. Установлено, что золотые наночастицы не только предотвращают сворачивание цепей за счёт образования связей Au-C, но и приводят к их электронному легированию, усиливая люминесценцию на порядок. Впервые обнаружено двунаправленное смещение спектров фотolumинесценции при плазмонном возбуждении и экспериментально подтверждена сильная анизотропия взаимодействия ориентированных цепей с поляризованным излучением в субволновом масштабе, что открывает новые перспективы для создания поляризационно-чувствительных элементов нанофотоники.

Достоверность основных результатов обеспечивается современным научно-исследовательским оборудованием, методами и методиками обработки результатов, и подтверждается публикациями в ведущих научных журналах.

По материалам диссертации опубликовано 29 работ, 12 из которых входят в индекс цитирования WoS и Scopus, 6 – в изданиях, рекомендованных ВАК при Министерстве образования и науки Российской Федерации, 2 публикации, не входящие ни в индекс цитирования WoS и Scopus, ни в число рекомендованных ВАК при Министерстве образования и науки Российской Федерации, 9 публикаций в сборниках материалов научных конференций.

При общей положительной оценке работы считаю необходимым сделать следующие замечания:

1. В работе отсутствует сравнение с альтернативными методами синтеза углеродных цепей. Диссертация позиционирует лазерный синтез как превосходящий другие методы, но не проводит систематического сравнительного анализа. Насколько эффективен предложенный двухстадийный метод по сравнению с химическими методами? Каковы преимущества лазерного подхода и недостатки (стоимость, масштабируемость, чистота продукта) в сравнении с другими подходами?
2. Поверхностное описание механизмов формирования углеродных цепей. Хотя в диссертации упоминаются ключевые физические процессы (нуклеация, коалесценция, термодинамика плазмы), их описание часто остается на уровне обзора литературы. Не хватает глубокого теоретического

анализа собственных экспериментов. Например, как именно параметры лазера (длительность, энергия, длина волны) количественно влияют на температуру, давление и, как следствие, на выход и длину цепей? Представленные формулы носят общий характер и не интегрированы в единую модель, объясняющую полученные результаты.

3. Субъективность интерпретации КР-спектров. Интерпретация спектров комбинационного рассеяния (КР) является ключевым доказательством образования карбина. Однако, автор часто ссылается на "характерные полосы" (например, $1900\text{-}2300 \text{ см}^{-1}$, 2100 см^{-1}) без предоставления исчерпывающего анализа. Нет сравнения со спектрами эталонных образцов или подробного обсуждения возможных артефактов. Появление полосы в 1620 см^{-1} списывается в тексте диссертации либо на "наноразмерные графитовые кластеры" либо на поверхностные дефекты, хотя это требует отдельного подтверждения (например, с помощью ПЭМ или рентгеновской дифракции), так как эта полоса может иметь и другую природу. Утверждение, что "доля графитовых кластеров несравнимо мала", не подкреплено количественными данными.

4. Недостаточная валидация структуры углеродных нитей. Данные ПЭМ (рис. 3.12, 3.13) являются важнейшим доказательством. Однако, представленные изображения имеют низкое разрешение для однозначной идентификации моноатомных цепей. Утверждение о расстоянии между цепями 0.535 нм требует подтверждения высокоразрешающими методами (например, HRTEM с атомарным разрешением) и анализа соответствующих дифракционных картин. В литературе известны случаи, когда линейные структуры на изображениях ПЭМ оказывались артефактами или другими формами углерода.

5. На мой взгляд механизм стабилизации золотом описан на качественном уровне (рис. 3.9), но отсутствует прямое экспериментальное доказательство химической связи Au-C или точного места присоединения золотых наночастиц (к концам цепи или к ее середине?). Спектроскопические данные (КР, ФЛ) косвенно подтверждают стабилизацию, но не сам механизм. Без этого утверждения о "якорях" остаются гипотетическими.

6. В работе есть проблемы с воспроизводимостью и статистикой. В диссертации часто приводятся единичные изображения ПЭМ или спектры. Нет данных о статистической значимости наблюдаемых эффектов. Сколько образцов было проанализировано? Какова доля успешных синтезов? Без этого трудно оценить воспроизводимость метода, которая заявлена как одно из его преимуществ.

7. Из материалов диссертации не вполне ясно, как проводилась работа и измерения после осаждения полииновых цепочек на подложку. Как правило, при контакте с внешней средой, высокореакционные тройные связи линейных углеродных цепочек разрушаются, и образуется химическая связь, в первую очередь, с кислородом. Какова была стабильность синтезированных структур?

8. Не смотря на заявленные перспективы применения углеродных цепей (сенсоры, транзисторы), не представлено ни одного прототипа устройства или эксперимента в прикладном контексте.

Несмотря на наличие отдельных рекомендаций, которые могут быть реализованы в рамках последующих научных изысканий, представленная диссертационная работа заслуживает высокой оценки и безусловного признания. Совокупность полученных экспериментальных данных, их взаимная согласованность и публикационная активность автора позволяют считать основные научные положения, выводы по диссертации и рекомендации достоверными и обоснованными.

Автореферат удовлетворяет предъявленным требованиям, и в полной мере отражает результаты и выводы диссертационной работы. Содержание автореферата и диссертации соответствуют друг другу.

Заключение

Диссертационная работа Осипова Антона Владиславовича «Лазерный синтез линейных углеродных структур» является законченной научно-квалификационной работой, которая выполнена на высоком научном и инженерном уровне, соответствует паспорту специальности «Лазерная физика» (1.3.19) и отвечает требованиям «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 года (ред. от 16 октября 2024 года), полностью соответствует требованиям новизны, научно-практической значимости и достоверности, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Автор диссертации, Осипов Антон Владиславович, безусловно, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.19. Лазерная физика.

Официальный оппонент:

Проректор по науке и инновациям федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Доктор физико-математических наук по специальностям 05.27.03 Квантовая электроника и 03.01.02 Биофизика.

Адрес места работы: 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9,

Контактные данные: тел. 8 (499) 978-86-60

E-mail: pochta@muctr.ru

Хайдуков Евгений Валерьевич
16.09.2025

Согласен на обработку персональных данных
Хайдуков Евгений Валерьевич
16.09.2025

Подпись Хайдукова Евгения Валерьевича заверяю.

Ученый секретарь

Макаров Н.А.

16.09.2025