УТВЕРЖДАЮ
Директор ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН
к.ф.-м.н.
_____О.А. Алексеева
«2» ноября 2020 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу Би Дунсюэ «Комбинационное рассеяние света в микро-структурированных средах», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05-Оптика

Одним из эффективных средств исследования микроструктуры конденсированных сред и их колебательных спектров в настоящее время является лазерная спектроскопия комбинационного рассеяния (КР). Вследствие малого значения эффективного сечения КР в молекулах и кристаллах (10^{-28}–10^{-30} см^2) интенсивность КР обычно на шесть-семь порядков меньше интенсивности возбуждающего излучения. Это затрудняет широкое использование этого метода. В связи с этим весьма актуальным является установление условий для повышения интенсивности сигнала КР при проведении анализа микроскопических характеристик диэлектрических сред методом спектроскопии КР. Перспективным направлением для решения такой задачи является микро-структурирование исследуемой среды, приводящее к возрастанию времени присутствия возбуждающего излучения в среде и, соответственно, к повышению интенсивности КР. К настоящему времени известны различные типы микро-структурированных сред, перспективных для повышения интенсивности КР. К ним, в частности, относятся пространственно-упорядоченные твердотельные структуры: мезопористые одномерные, двумерные и трёхмерные фотонные кристаллы. В спектре отражения фотонных кристаллов присутствуют так называемые стоп-зоны, т.е. спектральные области сильного отражения электромагнитного

излучения. Вблизи края стоп-зон групповая скорость электромагнитного излучения аномально уменьшается. В результате интенсивность спектров КР в веществах, введенных в поры мезопористых фотонных кристаллов, может сильно возрастать. В разупорядоченных микро-структурированных средах, построенных из микрочастиц, размер которых близок к длине волны возбуждающего излучения, возрастает интенсивность рассеяния Ми и, соответственно, интенсивность КР. Аналогичный эффект ожидается в суспензиях твердотельных частиц близких размеров в жидкости. Несмотря на имеющиеся предсказания теории о возможности реализации условий существенного повышения интенсивности КР в различных микро-структурированных средах, до сих пор количественные экспериментальные исследования такого рода эффектов проводились недостаточно. В связи с этим является ***весьма актуальной*** поставленная в диссертационной работе Би Дунсюэ задача выполнения систематических исследований условий возрастания интенсивности спонтанного и вынужденного комбинационного рассеяния в различных типах микро-структурированных сред: в мезопористых фотонных кристаллах и фотонных стёклах, поры которых заполнены диэлектриками; в спрессованных смесях алмазных микрочастиц близких размеров с исследуемыми диэлектриками, а также в суспензиях сферических диэлектрических наночастиц в жидкостях.

Основное содержание состоит в следующем.

Во введении обосновывается актуальность темы, формулируются цели и задачи диссертационной работы.

В первой главе диссертации автором приводится литературный обзор, отражающий современное состояние исследований микро-структурированных сред, включая фотонные кристаллы и близкие микроструктуры.

Во второй главе изложена методика экспериментальных исследований, выполненных в данной работе. Приведены данные о технологии синтеза фотонных кристаллов SiO_2-опаловых матриц и анодного оксида алюминия, а также микрочастиц, используемых в работе, для создания микро-структурированных сред. Представлены характеристики экспериментальных установок для регистрации спектров отражения, пропускания, вторичного излучения, а также для регистрации спектров спонтанного и вынужденного комбинационного рассеяния. Для решения поставленных задач в диссертации Би Дунсюэ были усовершенствованы методы приготовления опаловых матриц с регулируемым размером глобул, обеспечивающие управление спектральным положением стоп-зон для реализации условий повышения интенсивности КР в диэлектрических средах, введённых в поры

опаловых матриц. Были подготовлены и характеризованы образцы одномерных фотонных кристаллов анодного оксида алюминия и разработана технология введения в каналы этих фотонных кристаллов комбинационно-активных и сегнетоэлектрических сред. Для подавления люминесцентного излучения исходных опаловых матриц и фотонных кристаллов анодного оксида алюминия в качестве возбуждающего излучения при анализе спонтанного КР впервые было использовано тёмно-красное (λ=785 нм) излучение полупроводникового лазерного диода. Была проведена детальная характеризация образцов фотонных кристаллов, исследуемых микро- и наночастиц алмазов, а также сферических наночастиц аморфного кварца методами оптической спектроскопии и электронной микроскопии. Модернизирована установка для регистрации высокочастотного и низкочастотного вынужденного комбинационного рассеяния (ВКР) в суспензии микро- и наночастиц на основе использования современных волоконно-оптических миниспектрометров, нотч фильтров и интерферометров Фабри-Перо. Современный уровень используемой спектральной аппаратуры и детальная характеризация исследованных веществ свидетельствуют о надёжности и достоверности полученных экспериментальных результатов.

Третья глава диссертации Би Дунсюэ посвящена исследованию спектров спонтанного КР в микро-структурированных средах на основе мезопористых фотонных кристаллов. В качестве мезопористых фотонных кристаллов были выбраны глобулярные фотонные кристаллы на основе опаловых матриц и одномерные фотонно-кристаллические плёнки анодного оксида алюминия. В этой главе изложена теория стоп-зон в одномерном фотонном кристалле и представлены результаты теоретических расчётов и их сопоставления с экспериментальными данными. Были изложены результаты исследований спектров спонтанного КР органических и неорганических веществ, введенных в поры мезопористых фотонных кристаллов. С учетом степени заполнения пор фотонных кристаллов и глубины проникновения возбуждающего излучения сделан вывод о том, что интенсивность КР в фотонном кристалле возрастает на 3-4 порядка. В этой же главе установлены условия возрастания интенсивности КР веществ, введенных в мезопористые фотонные кристаллы, в зависимости от периода кристаллической решетки и угла падения возбуждающего излучения на поверхность образца.

Четвертая глава диссертации посвящена исследованию спектров КР в микро-структурированных средах, созданных на основе микрочастиц алмаза или сферических частиц аморфного кварца близких размеров, в том числе, в виде спрессованных композитов микроалмазов с различными диэлектриками.

Приведены результаты исследований вынужденного КР в суспензиях сферических твердотельных наночастиц в этаноле и в воде. Установлено, что в микроалмазах, полученных при высоких давлениях и температурах (HPHT-алмазах), вид спектров фотолюминесценции NV^0 и NV^- -центров, зависит от интенсивности возбуждающего лазерного излучения (λ=532 нм). Обнаружено, что, в отличие от массивного алмаза, в спектре КР HPHT-микроалмазов присутствует интенсивная обертонная полоса, соответствующая связанным состояниям пар фононов с большой энергией связи вследствие фононного конфайнмента в микро-структурированной среде. Представлены результаты исследования спектров КР следовых количеств органических молекулярных соединений на острие алмаза. Возрастание интенсивности КР на острие алмаза объясняется металлизацией приповерхностной области острых алмазных наконечников. Обнаружено вынужденное низкочастотное КР в суспензиях микрочастиц алмаза, а также сферических наночастиц аморфного кварца в жидкости с большим коэффициентом ВКР-преобразования.

Основные научные результаты диссертационной работы Би Дунсюэ состоят в следующем.

1. При введении различных диэлектрических сред в поры фотонных кристаллов (опаловых матриц) и одномерных мезопористых фотонных кристаллов анодного оксида алюминия были созданы новые сегнетоэлектрические и комбинационно-активные фотонные микроструктуры. Впервые созданы новые композитные микро-структурированные среды в виде спрессованных смесей микрочастиц алмазов или сферических частиц аморфного кварца близких размеров с комбинационно-активными диэлектриками ($K_2Cr_2O_7$) и сложными органическим соединениями (POPOP-1,4-Бис(5-фенил-2-оксазолил) бензол, PPO, стильбен и др.).

2. В диссертации установлены количественные закономерности условий усиления интенсивности спонтанного и вынужденного комбинационного рассеяния в мезопористых фотонных кристаллах, заполненных комбинационно-активными средами. Показано, что в зависимости от значений эффективного показателя преломления и угла падения возбуждающего излучения на поверхность фотонного кристалла интенсивность КР может возрастать до 10^4 раз.

3. В диссертации обнаружен эффект усиления интенсивности КР в спрессованных смесях микрочастиц алмазов близких размеров с комбинационно-активными неорганическими и органическими соединениями, позволяющий обнаруживать следовые количества

неорганических и сложных органических соединений.

4. Обнаружено ВКР, возбуждаемое гигантскими лазерными импульсами рубинового лазера (λ=694,3 нм), в суспензии микрочастицах алмазов близких размеров на решёточной моде (1332 $см^{-1}$) и низкочастотной сфероидальной моде с частотным сдвигом 1,5 $см^{-1}$, при небольшой концентрации в жидкости. Обнаружено вынужденное низкочастотное рассеяние света, направленное вперёд, на осцилляциях формы сферических наночастиц аморфного кварца близких размеров в жидкости. При этом коэффициент преобразования наносекундных импульсов рубинового лазера в вынужденное низкочастотное комбинационное рассеяние достигал 40%.

Полученные экспериментальные результаты по усилению интенсивности комбинационного рассеяния света в микро-структурированных средах открывают возможности для дальнейшего развития теории закономерностей распространения электромагнитного излучения в фотонных кристаллах, в фотонных стёклах, в спрессованных алмазных микрокомпозитах с диэлектриками, а также в суспензиях твердотельных микро- и наночастиц в жидкостях.

Практическая значимость выполненной работы состоит в создании новых методов экспресс-анализа колебательного спектра наночастиц молекулярных и кристаллических сред методом лазерной спектроскопии спонтанного и вынужденного комбинационного рассеяния света. Обнаруженный эффект направленного вперёд вынужденного низкочастотного рассеяния на сфероидальной моде наночастиц аморфного кварца с высоким (до 40%) коэффициентом преобразования, открывает возможность для резонансного бигармонического возбуждения сферических наночастиц, включая биологические объекты (макромолекулы, глобулы, вирусы и т.д.).

Отметим следующие недостатки, имеющиеся в диссертации.

1. В обзоре литературы не приведен полный список работ, в которых выполнены исследования спектров КР в опаловых матрицах, заполненных диэлектриками. В частности, отсутствуют сведения о работе по исследованию спектра КР нитрита натрия, введённого в поры опаловой матрицы, при возбуждении лазерным излучением ближнего инфракрасного диапазона (λ=1064 нм).

2. При анализе экспериментальных данных по вынужденному низкочастотному рассеянию света в суспензии сферических наночастиц аморфного кварца, помещённых в воду, отсутствуют оценки ожидаемого частотного сдвига в наблюдаемом низкочастотном спектре вынужденного низкочастотного комбинационного рассеяния с учётом влияния воды на

спектр сфероидальных мод наночастиц, находящихся в свободном пространстве.

3. В тексте диссертации отсутствует чёткая информация о том, какие новые композитные структуры были созданы при введении диэлектрических сред в фотонные кристаллы, фотонные стёкла и алмазные микрокомпозиты.

4. Следует также отметить в ряде случаев недостаточную четкость в определениях и терминологии. В частности используется не общепринятый термин «фотонно-кристаллический» как, например , на стр. 28 «*изготовления фотонных кристаллов в виде мезопористых фотонно-кристаллических плёнок*»

5. В диссертации имеется ряд стилистических неточностей при изложении материала. Например, используется термин: «*Интенсивность спектра комбинационного рассеяния*» и др.

Несмотря на отмеченные недостатки, имеющие непринципиальное значение, в целом диссертационная работа Би Дунсюэ представляет собой целенаправленное научное исследование, имеющее важное научное и практическое значение, связанное с установлением фундаментальных закономерностей взаимодействия лазерного излучения с микро-структурированными средами и процессов комбинационного рассеяния в этих средах.

Научные работы, опубликованные по теме диссертации Би Дунсюэ представлены в высокорейтинговых научных журналах. Результаты, полученные в обсуждаемой диссертации, прошли серьезную апробацию на многочисленных российских и международных конференциях. По теме диссертационной работы опубликовано 19 научных работ (из них 11 — статьи в рекомендованных ВАК журналах и 8 —в материалах конференций).

Автореферат диссертации Би Дунсюэ оформлен в соответствии с требованиями ВАК, написан четким и понятным языком. Автореферат дает достаточно полное представление о содержании диссертации, Текст диссертации содержит необходимые иллюстрации и отражает основные результаты работы.

Диссертация представляет собой завершенную научно-квалификационную исследовательскую работу, выполненную на актуальную тему. Диссертация соответствует требованиям Положения о присуждении ученых степеней, утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842. Автор диссертации Би Дунсюэ заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05 «Оптика».

Доклад Би Дунсюэ по материалам диссертации был заслушан и заседании Объединённого научного семинара Института кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН (Протокол № 98 от 28.10.2020 г.). Отзыв подготовлен доктором физико-математических наук Ю.А. Писаревским и кандидатом физико-математических наук Б.В.Набатовым и единогласно одобрен на заседании этого семинара.

И.о. зав. лаборатории. ростовых технологий Института кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, доктор физико-математических наук, зам. председателя объединенного семинара

_____ Писаревский Юрий Владимирович;

тел. +7(499)135-21-10; e-mail: yupisarev@yandex.ru

Старший научный сотрудник лаборатории кристаллооптики Института кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН кандидат физико-математических наук

_____ Набатов Борис Викторович

e-mail bnabatov@crys.ras.ru

Адрес: 119333, г. Москва, Ленинский пр., 59, Федеральное государственное учреждение «Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук» (ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН); тел.: +7(499)135-63-11; официальный сайт: http://www. kif.ras.ru; e-mail: office@crys.ras.ru

Список основных публикаций сотрудников Федерального научно-исследовательского центра «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук по теме диссертации Би Дунсюэ в рецензируемых научных изданиях запоследние 5 лет:

1. Ovchinnikova E., Novikov D., Zschornak M., Kulikov A., Kozlovskaya K., Dmitrienko V., Oreshko A., Blagov A., Mukhamedzhanov E., Marchenkov N., Borisov M., Khadiev A., Petrenko A., Pisarevsky Y., Forbidden reflections in TeO_2 in the vicinity of the Te L1 absorption edge. Crystals, 2020, 10(9), 719.
2. Kaminskii A.A., Bohatý L., Eichler H.J., Lux O., Rhee H., Burianek M., Becker P., Stimulated Raman Scattering in Melilite-Type Crystals $Ca_2MgSi_2O_7$ and $Ca_2Ga_2SiO_7$. Crystal Research and Technology, 2020, 55(8), 2000038.
3. Komandin G., Nozdrin V., Chuchupal S., Lomonov V., Pisarevskii Y., Porodinkov O., Spektor I., Assessment of the application of paratellurite for the acousto-optical deflection of terahertz rays based on broadband spectroscopy data. J. Phys. D: Appl. Phys., 2020, 53, 495102.
4. Konyashin I., Frost D.J., Sidorenko D., Orekhov A., Obraztsova E.A., Sviridova T.A., Nanocrystals of face-centred cubic carbon, i-carbon and diamond obtained by direct conversion of graphite at high temperatures and static ultra-high pressures. Diamond and Related Materials, 2020, 109, 108017.
5. Parakhonskiy B.V., Abalymov A., Ivanova A., Khalenkow D., Skirtach A.G., Magnetic and silver nanoparticle functionalized calcium carbonate particles - Dual functionality of versatile, movable delivery carriers which can surface-enhance Raman signals. Journal of Applied Physics, 2019, 126(20), 203102.
6. Komlenok M.S., Dezhkina M.A., Khomich A.A., Orekhov A.S., Orekhov A.S., Konov V.I., Measuring the Local Thickness of Laser-Induced Graphitized Layer on Diamond Surface by Raman Spectroscopy. Physica Status Solidi (B) Basic Research, 2019, 256(9),1800686.
7. Фоломешкин М. С., Писаревский Ю. В., Просеков П. А., Волковский Ю. А., Кумсков А. С., Григорьев Ю. В., Лигачева Е. А., Таргонский А. В., Благов А. Е., Ковальчук М. В., Исследование структуры углеродных волокон рентгенодифракционными и электронно-микроскопическими методами. Кристаллография, 2019, том. 64, № 1, стр. 5–9 // Folomeshkin M.S., PisarevskyYu V., Prosekov P.A., Volkovsky Y.A., Kumskov A.S., Grigoriev Y.V., Ligacheva E.A., Targonskii A.V., Blagov A.E., Kovalchuk M.V., X-ray DiffractionAnalysis and Electron Microscopy of the Carbon Fiber Structure. CrystallographyReports, 2019, 64(1), pp. 1–5.
8. Ekimov E.A., Lyapin S.G., Grigoriev Y.V., Zibrov I.P., Kondrina K.M., Size-controllable synthesis of ultrasmall diamonds from halogenated adamantanes at high static pressure. Carbon, 2019, 150, pp. 436–438.
9. Palto S.P., The field-induced stop-bands and lasing modes in CLC layers with deformed lying helix. Crystals, 2019, 9(9), 469.
10. Mkrtchyan A. R., Blagov A. E., Kocharyan V. R., Kulikov A. G., Movsisyan A. E., Muradyana T. R., Targonsky A. V., EliovichYa. A., Darinski A. N., Pisarevski Yu. V., Kovalchuk M. V., Distribution of Deformations in the Oscillating X-Ray Acoustic Element Based on the X-Cut Quartz Crystal. Journal of Contemporary Physics (Armenian Academy of Sciences), 2019, 54(2), pp. 210–218.
11. Chukanov N.V., Aksenov S.M., Kasatkin A.V., Škoda R., Nestola F., Nodari L., Ryanskaya A.D., Rastsvetaeva R.K., 3T polytype of an iron-rich oxyphlogopite from the Bartoy volcanic field, Transbaikalia: Mössbauer, infrared, Raman spectroscopy, and crystal structure. Physics and Chemistry of Minerals, 2019, 46(10), pp. 899–908.
12. Prikhozhdenko E.S., Bratashov D.N., Atkin V.S., Kamyshinsky R.A., Vasiliev A.L., Khlebtsov B.N., Gorin D.A., Möhwald H., Yashchenok A.M., Precise control of distance between plasmonic surface-enhanced Raman scattering substrate and analyte molecules with polyelectrolyte layers. Journal of Raman Spectroscopy, 2018, 49(10), pp. 1581–1593.
13. Ivicheva S.N., Amarantov S.V., Kargin Y.F., Volkov V.V., Structural Parameters of Ordered Nanocomposites Based on Opal Matrices in Accordance with the Data of Small Angle X-Ray and Neutron Scattering: Opal Matrix. Part I. Nanotechnologies in Russia, 2018. 13(7–8), pp. 356–364.
14. Sirotkina E.A., Bobrov A.V., Spivak A.V., Bindi L., Pushcharovsky D.Y., X-ray single-crystal and Raman study of (Na0.86Mg0.14)(Mg0.57Ti0.43)Si2O6, a new pyroxene synthesized at 7 GPa and 1700 °C. Physics and Chemistry of Minerals, 2016, 43(10), pp. 731–738.
15. Степанов Г. Н., Старчиков С. С., Ляпин С. Г., Гулютин А. Н., Любутин И. С., Эволюция рамановских и мессбауэровских спектров при высоких давлениях до 75 ГПа и фазовый переход в перовскитe CaSnO3. Письма в ЖЭТФ, 2016, том 104, вып. 7, с. 494–500 // Stepanov G.N., Starchikov S.S., Lyapin S.G., Gulyutin

A.N., Lyubutin I.S., Evolution of Raman and Mössbauer spectra at high pressures up to 75 GPa and a phase transition in CaSnO3 perovskite. JETP Letters, 2016, 104(7), pp. 466–472.