

## ОТЗЫВ

официального оппонента, д.ф.-м.н. С.М. Шандарова на диссертационную работу **Сергеева Александра Александровича «Взаимодействие лазерного излучения с нанокompозитными системами на основе биополимерных и биосиликатных матриц в условиях влияния параметров окружающей среды»**, представленную на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.21 – Лазерная физика

В настоящее время оптические методы обработки информации находят всё большее применение, в том числе и для реализации датчиков физических величин и параметров различных сред, благодаря высокой чувствительности и широким функциональным возможностям. Оптические сенсоры являются востребованными и в таких областях, связанных с жизнедеятельностью, как определение качества пищевых продуктов, контроль воздуха в замкнутых помещениях и проведение биомедицинских исследований. При этом, наряду с высокими сенсорными характеристиками, к таким системам предъявляется дополнительное требование – отсутствие потенциальной токсичности измеряющего элемента. Одним из способов решения данной проблемы является использование природных и биомиметических материалов в чувствительных элементах оптических датчиков. Для модификации свойств как подобных, так и традиционных оптических материалов перспективно использование допирования их примесями и наноразмерными частицами. Решение таких задач требует знания физических механизмов и особенностей процессов взаимодействия лазерного излучения с веществом, в том числе в пленочных и волноводных структурах на основе природных, биомиметических и наноструктурированных материалов. В связи с изложенным выше, избранная диссертантом тема работы, целью которой является исследование особенностей процессов взаимодействия лазерного излучения с нанокompозитными системами на основе самоорганизующихся биополимерных и биосиликатных матриц, в том числе допированных наночастицами и индикаторами, направленных на создание оптических хемосенсорных элементов и систем управления оптическим излучением, представляется весьма **актуальной**. Решение в диссертации таких задач, как формирование оптических объемных нанокompозитов на основе тонких пленок биополимеров и изучение особенностей взаимодействия лазерного излучения с пленочными волноводными структурами в условиях присутствия аммиачной атмосферы и вариаций влажности, может найти, в частности, применение в реальных оптических датчиках для систем мониторинга атмосферы в замкнутых помещениях.

Диссертация А.А. Сергеева состоит из введения, трех глав, заключения и списка литературы. Во **введении** диссертант описывает возможные способы создания оптических сенсорных систем и устройств управления лазерным излучением, кратко характеризует текущее состояние исследований в этих областях, указывает на ряд нерешенных проблем. На основе проведенного рассмотрения им формулируются цели и задачи исследования, решению которых посвящена диссертационная работа. Далее автор формулирует основные положения, выносимые на защиту; приводит сведения о научной новизне, практической значимости и апробации результатов работы, а также дает количественные характеристики по своим публикациям, подробно описывает свой личный вклад и участие коллег в совместных исследованиях; кратко освещает данные по структуре и объему диссертации.

**Первая глава** диссертации посвящена изложению оригинальных результатов проведенных автором исследований распространения непрерывного лазерного излучения в хемосенсорных многослойных структурах на основе комплексов полисахаридов и

анионных индикаторов в условиях вариации химического состава окружающей среды. В постановочной части автор кратко описывает формирование оптического отклика в волноводных сенсорах сорбционного типа, обсуждает методику и приводит результаты численного расчета распределения поля волноводной  $TE_0$ -моды в трехслойной волноводной структуре. В **подразделе 1.1** описана технология формирования оптической хемосенсорной многослойной волноводной структуры с чувствительным слоем в виде биополимерной структуры хитозан/ $\lambda$ -каррагинан; приведены методики и результаты исследований спектральных характеристик синтезированных пленок и волноводных параметров полученных чувствительных элементов; представлены результаты изучения для них спектральных зависимостей поглощения в атмосфере воздуха и паров аммиака; обсуждается необходимость компромисса при выборе толщины чувствительного слоя.

В **подразделе 1.2** автором исследуются сенсорные характеристики биополимерной структуры на основе комплексов полисахаридов и анионных индикаторов. Здесь описана схема экспериментальной установки, позволяющей с использованием призмных элементов ввода-вывода излучения регистрировать оптический отклик волноводной структуры, с чувствительным многослойным биополимерным покрытием с внедренным индикатором бромтимоловый синий, на присутствие аммиака с различной концентрацией паров в атмосфере. Автором установлено, что сенсорный отклик покрытий, состоящих из четырех и шести бислоев хитозан/каррагинан существенно хуже, чем для покрытий, состоящих из восьми и двенадцати таких бислоев. Анализ сенсорных характеристик покрытий различных типов показал, что используемая в работе многослойная полисахаридная матрица лишена такого недостатка, как долгое время восстановления сенсоров с чувствительным слоем золь-гель типа и в виде пленки ПММА. Здесь же А.А. Сергеевым представлены результаты исследования зависимости оптического отклика многослойных биополимерных покрытий от уровня относительной влажности, из которых следует, что она лишь незначительно влияет на сенсорные характеристики разработанных интегрально-оптических чувствительных элементов. Им также установлена неподверженность отравлению сверхвысокими концентрациями аналита сенсорных характеристик исследуемого многослойного покрытия и возможность регистрации 0.5 максимальной разовой ПДК аммиака в присутствии посторонних газов с большими концентрациями.

В **подразделе 1.3** автор не только формулирует выводы по полученным в **главе 1** результатам, но и приводит ссылки на свои работы, в которых они были опубликованы.

Изучению волноводных хитозановых пленок в качестве сенсоров относительной влажности и особенностей взаимодействия с ними непрерывного лазерного излучения посвящена **вторая глава** диссертационной работы. В постановочной части обсуждается перспективность использования полисахарида хитозана в качестве материала для оптических сенсоров, обеспечивающего одновременно функции волновода и чувствительного слоя.

В **подразделе 2.1** описана методика получения тонких хитозановых пленок и представлены результаты исследования особенностей их взаимодействия с лазерным излучением при уровне относительной влажности 30%. Здесь приведены данные по зависимости итоговой толщины пленки от угловой скорости вращения подложки при центрифугировании; представлены результаты измерения шероховатости поверхности синтезированных слоёв; исследованы спектральные характеристики их оптической плотности и дисперсионные зависимости показателя преломления. Большое внимание автор уделяет здесь и изучению волноводных характеристик планарных структур, сформированных на подложках из натрий-силикатного стекла и фторида магния.

Проведенные им экспериментальные исследования и численные расчеты показали, что на подложках из натрий-силикатного стекла формируются маломодовые, а из фторида магния – многомодовые волноводы. Здесь также экспериментально получено, что на длине волны 632.8 нм в волноводах на основе цитрата хитозана оптические потери являются более низкими, чем для случая пленок ацетата хитозана.

Изучению сорбционной способности пленок хитозана по отношению к парам воды и ее связи с их оптическими характеристиками посвящен **подраздел 2.2** диссертации. Примечательно, что здесь говорится об изготовлении и исследованиях свободных пленок ацетата и цитрата хитозана с толщиной порядка 50 мкм. Автором проведены эллипсометрические измерения частотной дисперсии показателя преломления таких пленок при различных уровнях относительной влажности и его зависимости от неё на длине волны 632.8 нм. На основе проведенных исследований установлено, что в случае использования фторида магния в качестве подложки волноводный режим распространения излучения реализуется при относительной влажности окружающей среды от 15 до 95 %.

В **подразделе 2.3** представлены результаты исследования особенностей взаимодействия лазерного излучения с хитозановыми волноводами в условиях изменения уровня относительной влажности окружающей среды. Здесь описана разработанная автором экспериментальная установка, подобная описанной в **подразделе 1.1**, но с использованием герметичной камеры, в которую помещалась изучаемая волноводная структура с призмными элементами связи. В результате её использования были проведены исследования пороговой чувствительности волноводных хитозановых пленок к изменению уровня относительной влажности; выполнен анализ гистерезиса мощности прошедшего излучения и оценки повторяемости результатов экспериментов при многократном повторе процесса сорбции/десорбции; сделан вывод о хороших потенциальных возможностях использования хитозановых волноводных пленок в качестве сенсора относительной влажности. Кроме того, была исследована динамика сенсорного отклика хитозановых пленок различных форм на изменение влажности; проведены численные расчеты характеристик их оптического отклика в волноводном варианте на такие изменения; рассмотрено влияние влажности на профиль резонансной  $m$ -линии хитозанового волновода. Следует отметить, что автор не ограничился здесь проведением исследований исключительно при комнатной температуре, хотя и использовал при изучении зависимостей мощности прошедшего через волновод излучения всего три значения температуры: 20, 25 и 30 °С. А.А. Сергеев обсуждает и возможность нарушения волноводного режима распространения излучения в структуре, когда происходит резкое падение интенсивности выходного излучения, и предлагает использовать данный эффект для создания сигнального сенсора относительной влажности. Проведенный им также сравнительный анализ продемонстрировал, что исследованные интегрально-оптические сенсоры относительной влажности окружающей среды на основе волноводных пленок солевых и нейтральных форм хитозана имеют хорошую чувствительность и малое время срабатывания, что делает их перспективными материалами для создания устройств определения относительной влажности окружающей среды.

В **подразделе 2.4** автором сформулированы выводы по результатам **главы 2** и приведены ссылки на соответствующие собственные публикации.

**Глава 3** диссертации посвящена изучению лазерно-индуцированных фотодинамических эффектов в объемных нанокompозитных системах, содержащих наночастицы сульфида кадмия, обладающие свойствами квантовых точек, в силикатной

матрице. В подразделе 3.1 рассматривается формирование такого силикатного нанокompозита и влияние лазерного излучения на его оптические характеристики. Здесь описан метод синтеза наноструктурированной частицами сульфида кадмия с различной концентрацией силикатной матрицы – нанокompозита на основе квантовых точек (НКТ). Автором по спектрам поглощения и люминесценции экспериментально установлено, что одним из физических эффектов, наблюдаемым в исследуемом НКТ, является наличие динамического фотоиндуцированного оптического поглощения, зависящего от экспозиции УФ излучением. Другим наблюдаемым здесь эффектом является оптическое рассеяние, однако его вклад в пропускание образцов оценен автором как существенно меньший, чем за счет поглощения.

Результаты исследования динамики лазерно-индуцированных эффектов в силикатном нанокompозите представлены в подразделе 3.2. Здесь описана экспериментальная установка, использующая метод индуцирующего (с длиной волны 405.9 нм) и считывающего (632.8 нм) излучения; проведены исследования временных зависимостей пропускания образцов для считывающего излучения, при различных мощностях индуцирующего света; изучены зависимости наведенных изменений в поглощении от экспозиции для образцов с различной концентрацией квантовых точек. Автором также обнаружена зависимость фотоиндуцированных изменений от ориентации вектора поляризации индуцирующего света и изучены фоторефрактивные изменения показателя преломления для считывающего света, наведенного коротковолновым излучением с длиной волны 405.9 нм.

Исследованию механизмов возникновения лазерно-индуцированной модификации оптических характеристик силикатного нанокompозита посвящен подраздел 3.3. Здесь автор привлекает данные о структурных параметрах НКТ, полученные методом малоуглового рентгеновского рассеяния; он приводит описание экспериментальной установки для исследования влияния на них лазерного излучения. Анализ полученных результатов позволил А.А. Сергееву сделать вывод о фотоиндуцированной агломерации наночастиц, а также о постепенной деагломерации, восстановлении формы и размера рассеивающих центров до их первоначального состояния, после прекращения индуцирующего лазерного воздействия. Характерно, что автором наблюдалось устойчивое повторение результатов в последующих циклах экспозиции/релаксации НКТ.

В подразделе 3.4 автором сделаны выводы по главе 3 и приведены ссылки на соответствующие собственные публикации.

**В заключении** сформулированы основные результаты диссертационной работы; **список литературы** обоснованно содержит сведения о 263 публикациях, ссылки на которые приведены в тексте диссертации.

Следует отметить, что А.А. Сергеев достаточно корректно использует принятые **методологические подходы** и **методики** при проведении расчетов, экспериментальных исследований и обосновании полученных результатов, выводов и рекомендаций. Им изучены и анализируются известные достижения и теоретические положения других авторов по вопросам построения оптических волноводных сенсоров, синтеза наноструктурированных материалов, расчета характеристик планарных волноводов.

В целом, автором диссертации проведены экспериментальные исследования, характеризующиеся **научной новизной**, в которых, в частности, выявлены основные процессы, закономерности и механизмы, определяющие взаимодействия лазерного излучения с биополимерными и биосиликатными системами; показано, что волноводные

пленки солевых и нейтральных форм ацетата и цитрата хитозана могут использоваться для создания сенсоров относительной влажности без формирования дополнительного чувствительного слоя; обнаружен эффект фотоиндуцированного изменения спектра оптического поглощения силикатного наноконтроля с частицами сульфида кадмия в виде квантовых точек. **Практическая значимость** этих результатов, которая заключается в возможности использования полученных результатов и разработанных методик для усовершенствования существующих систем оптической сенсорики и полностью оптических устройств обработки информации, а также при синтезе новых материалов для функциональных устройств фотоники, не вызывает сомнений.

**Обоснованность** всех положений, выдвинутых соискателем, а также сделанных выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, подтверждается результатами проведенных экспериментов, в том числе хорошим согласованием экспериментальных данных с результатами расчетов и оценок.

**Достоверность** экспериментальных данных обеспечивается использованием современных средств и методик проведения исследований и хорошим согласованием полученных результатов с данными других авторов, для соответствующих областей пересечения объектов и задач исследования.

Диссертация характеризуется **внутренним единством структуры**, основанным на последовательном и многостороннем рассмотрении процессов взаимодействия лазерного излучения с биополимерными и наноструктурированными материалами. **Полученные** в ней **результаты** свидетельствуют об их **соответствии поставленной цели и задачам**.

**Содержание диссертации соответствует** как по содержанию, так и по качеству материалам, **опубликованным** автором в **34 печатных работах**, в том числе в 13 журналах из перечня ВАК. Они неоднократно обсуждались на представительных Российских и Международных конференциях и симпозиумах и получили одобрение ведущих специалистов в области лазерной физики.

Работа базируется на достаточном числе исходных данных, примеров и расчетов. Она написана доходчиво и аккуратно оформлена. По каждой главе и работе в целом сделаны достаточно четкие выводы.

**Автореферат** правильно и полно отражает основное содержание диссертации.

В числе **недостатков диссертации** отмечу следующие.

1. В постановочной части **главы 1** на стр. 33 утверждается, что «Здесь и далее ... расчеты поля волноводной моды (**пространственная задача!** – **вставлено и выделено мною**) проводились с использованием метода конечных разностей во временной области...». Утверждается о дискретизации уравнений Максвелла, с использованием центрально-резонансной аппроксимации по времени и пространственным координатам. Однако отсутствие подробного обоснования такого странного, на мой взгляд, подхода, а также использование в **подразделе 2.1** обычного дисперсионного уравнения (формула (2.1) на стр. 63) для ТЕ-мод, порождает некоторые сомнения относительно результатов, представленных на рис. 1.2 и 2.18. Вызывают сомнения и данные по профилю показателя преломления хитозановых волноводов в виде функции  $n = \cosh^2 x$ , экспоненциально возрастающей уже при  $x > 0.5$ , приведенному в **подразделе 2.3** на стр. 83 и 84.

2. В **подразделе 3.2** обнаружен сильный фоторефрактивный эффект в некотором образце НКТ с определенной концентрацией квантовых точек, который может приводить к записи в нем пропускающих и/или отражательных голограмм, за счет интерференции световых пучков, отраженных от входной и выходной граней. Однако в тексте диссертации такая возможность, которая может привести к неверным оценкам достигаемых изменений показателя преломления, не обсуждается.

3. Хотя текст диссертации написан достаточно хорошим языком, в нем встречаются опечатки и разнобой в обозначениях размерностей. Например, на стр. 43 слова «неонового» и «лазера» написаны слитно; наряду с размерностью «нм» и другими единицами длины в русской транскрипции на стр. 59 используется единица измерения «дм», в которой сочетаются буквы греческого и русского алфавитов.

Перечисленные недостатки не являются существенными и не снижают качества диссертации в целом.

Диссертация А.А. Сергеева является законченным научным исследованием, выполненным автором самостоятельно на хорошем научном уровне. Полученные автором результаты достоверны, выводы и заключения обоснованы.

Считаю, что рассматриваемая диссертация полностью удовлетворяет требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденным постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 №842 (ред. от 30.07.2014), а ее автор, Александр Александрович Сергеев, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.21 – Лазерная физика.

Официальный оппонент,

доктор физико-математических наук, профессор,  
заведующий кафедрой электронных приборов  
Томского государственного университета  
систем управления и радиоэлектроники

С.М. Шандаров

просп. Ленина, 40, Томск, Томская область, 634050  
e-mail: [stanislavshandarov@gmail.com](mailto:stanislavshandarov@gmail.com), тел. 3822 – 41 38 87

Подпись проф. С.М. Шандарова УДОСТОВЕРЯЮ:

Секретарь Ученого совета  
Томского государственного университета  
систем управления и радиоэлектроники



Л.С. Петрова