

На правах рукописи

Костюков Антон Иванович

**Исследование фотолюминесценции наночастиц оксида алюминия,  
полученных лазерным испарением**

Специальность 01.04.05 — Оптика

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук

Новосибирск – 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Федеральном исследовательском центре Институте катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук.

**Научный руководитель:** **Снытников Валерий Николаевич,**  
кандидат физико-математических наук

**Официальные оппоненты:** **Елисеев Александр Павлович,**  
доктор физико-математических наук, Федеральное государственное учреждение науки Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН, лаборатория литосферной мантии и алмазных месторождений, ведущий научный сотрудник

**Рубцова Наталия Николаевна,**  
доктор физико-математических наук, Федеральное государственное учреждение науки Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН, лаборатория лазерной спектроскопии и лазерных технологий, заведующая лабораторией

**Ведущая организация:** Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет»

Защита диссертации состоится «\_\_\_» \_\_\_\_ 2019 года в \_\_\_ на заседании диссертационного совета Д 003.024.01, на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института лазерной физики Сибирского отделения Российской академии наук, по адресу: 630090, Новосибирск, проспект академика Лаврентьева 15Б.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Института лазерной физики СО РАН, <http://www.laser.nsc.ru>.

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2019 г.

Учёный секретарь  
диссертационного совета Д 003.024.01,  
доктор физико-математических наук

О. Н. Прудников

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы исследования и степень её разработанности

Оксид алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) является широко используемым технологическим материалом в различных областях науки и техники [1]. Например,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  обширно применяется в оптике и оптоэлектронике в качестве оптических окон, покрытий и активных элементов для твердотельных лазеров. Материалы на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$  используются для производства термолюминесцентных детекторов, абразивов и керамик. Низкотемпературные модификации, в частности,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  активно применяются в производстве носителей для нанесённых гетерогенных катализаторов [2]. Развитие методов синтеза наноразмерных материалов усилило интерес к  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , так как переход от крупнокристаллических материалов к наноразмерным аналогам зачастую сопровождается значительным изменением физико-химических свойств веществ. Проведённые исследования физических, химических и технологических свойств наноразмерных материалов показывают, что они могут меняться в широком интервале значений в зависимости от размера наночастиц [3]. Известно, что функциональные характеристики  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в значительной степени определяются наличием примесных и собственных дефектов. [1, 4 – 6]. Примесные дефекты представлены преимущественно  $3d^n$ -элементами, которые всегда присутствуют в  $\text{Al}_2\text{O}_3$  независимо от метода синтеза [4, 5, 7, 8]. Другим типом дефектов, всегда присутствующими в  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , являются собственные дефекты в виде анионных вакансий в различных зарядовых состояниях [6, 9, 10 и ссылки в них]. Наличие кислородных вакансий в различных зарядовых состояниях наряду с примесными  $3d$ -элементами во многом определяет оптические свойства  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Поэтому для изучения такого рода дефектов широко используют высокочувствительные методы фотолюминесцентной (ФЛ) спектроскопии. Среди ФЛ методик, активно развивающихся в настоящее время, для исследования локальной структуры крупнокристаллических и наноразмерных материалов можно выделить методику ФЛ спектроскопии с использованием структурно-чувствительных ионов зондов, например,  $3d$ - и  $4f$ - элементов [11]. Актуальной задачей при использовании данной методики является подбор такого иона-зонда. Среди  $4f$ -элементов перспективными кандидатами на роль зонда в силу своего электронного строения являются ионы европия и тербия, а среди  $3d$ -элементов – ионы хрома. Изменение параметров ближайшего окружения иона зонда при переходе от крупнокристаллического к наноразмерному  $\text{Al}_2\text{O}_3$  может приводить к

изменению его спектроскопических свойств. Исследование спектральных характеристик наноразмерного  $Al_2O_3$ , модифицированного примесями 3d- и 4f-элементов, наряду с фундаментальным научным интересом представляет значительный интерес и с прикладной точки зрения. Например, такие материалы используются в качестве люминофоров и находят применение в оптических технологиях и лазерной технике.

В подавляющем большинстве работ по исследованию оптических свойств наночастиц  $Al_2O_3$  и  $Al_2O_3$  с примесями хрома, европия и тербия, изучаемые объекты имели размеры частиц, превышающие десятки нанометров [4, 12 – 16]. В то же время, как было уже отмечено ранее, в литературе интенсивно обсуждается вопрос о влиянии размера наночастиц на структурно-чувствительные свойства. Нижняя граница размеров нанокристаллитов, при которой могут проявиться размерные эффекты, носит весьма условный характер. Несмотря на это, при размерах частиц в несколько нанометров влияние размера наиболее ожидаемо. Наиболее хорошо размерные эффекты изучены на металлических и полупроводниковых наночастицах [3]. Так, влияние размерного эффекта на оптические свойства металлических наночастиц, прежде всего, заключается в появлении полосы интенсивного поглощения, не характерной для объёмных аналогов, и её сдвигу в низкочастотную область спектра при уменьшении размеров частиц. На полупроводниковых частицах, например, CdS влияние размеров частиц связано с появлением эффектов размерного квантования энергетических состояний. Результатом этого является смещение края фундаментального поглощения и полос ФЛ. Существенно меньше данных по изучению таких эффектов в диэлектрических оксидных материалах. В случае  $Al_2O_3$  исследование размерных эффектов усложняется наличием большого количества полиморфных модификаций. В этой связи естественным является интерес к экспериментальному исследованию электронной структуры собственных и примесных центров фотолюминесценции в наноразмерных порошках  $Al_2O_3$ , Cr/ $Al_2O_3$ , Eu/ $Al_2O_3$  и Tb/ $Al_2O_3$  с различным размером наночастиц в диапазоне от единиц до десятков нанометров. Среди методов синтеза, способных обеспечить возможность управления размерами получаемых наночастиц, можно выделить лазерные методы, которые в последнее время получили интенсивное развитие, в том числе с использованием непрерывного  $CO_2$ -лазера [17 – 21]. Важными преимуществами лазерных методов синтеза нанопорошков являются высокая чистота и монодисперсность получаемых образцов, а также возможность регулировать размер частиц в диапазоне от единиц до десятков нанометров [20]. Лазерные методы синтеза активно применяются для получения простых оксидов,

например,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , а также многокомпонентных соединений, таких как YSZ, YAG,  $\text{Eu}:\text{SrAl}_2\text{O}_4$  и  $\text{Eu}:\text{SrAl}_2\text{O}_4$  и т.д. Материалы на основе этих соединений используют при изготовлении оптической керамики для активных сред твердотельных лазеров, а также люминофоров с длительным послесвечением. Оптические свойства таких материалов значительно зависят от методов получения и физико-химических свойств самих наночастиц.

Основная часть данной диссертационной работы посвящена исследованию оптических свойств наноразмерных образцов  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Eu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Tb}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученных лазерным испарением керамических мишеней непрерывным  $\text{CO}_2$ -лазером умеренной мощности (до 100 Вт).

Таким образом, задача комплексного исследования ФЛ свойств наночастиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Eu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Tb}/\text{Al}_2\text{O}_3$  в широком диапазоне размеров частиц, полученных методом лазерного испарения, имеет важное фундаментальное и практическое значение, что и обосновывает актуальность темы диссертационной работы.

**Целью диссертационной работы** являлось экспериментальное исследование электронной структуры собственных и примесных центров фотолюминесценции в наноразмерных порошках оксида алюминия, полученных испарением мишеней из оксида алюминия различного фазового состава излучением непрерывного  $\text{CO}_2$ -лазера.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- обнаружить ФЛ собственных (кислородные вакансии в различном зарядовом состоянии) и примесных (3d-элементы) дефектов в номинально чистых (нелегированных) наноразмерных порошках оксида алюминия;
- определить зарядовые состояния хрома и европия в наноразмерных порошках оксида алюминия, легированных примесями хрома и европия, в зависимости от их концентрации;
- получить и проанализировать спектры ФЛ, возбуждения ФЛ и кинетику затухания ФЛ примесных центров  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  с целью дальнейшего их использования в качестве структурно-чувствительных зондов;
- определить локальную структуру наночастиц оксида алюминия по фотолюминесценции  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$ -зондов;
- исследовать влияние различных характеристик образцов (размера нанокристаллитов, фазового состава, концентрации примесей) и условий синтеза (фазового состава исходных мишеней, состава атмосферы в испарительной камере давления буферного газа) на ФЛ свойства.

В качестве **объектов исследования** в работе были использованы наноразмерные порошки  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Eu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Tb}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученные испарением керамических мишеней непрерывным излучением  $\text{CO}_2$ -лазера с мощностью до 100 Вт.

### **Научная новизна:**

Во время выполнения диссертационной работы были получены следующие оригинальные результаты:

1. оптическими методами в наноразмерных порошках  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученных лазерным испарением с размерами частиц от единиц до десятков нанометров были выявлены зарядовые состояния  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{6+}$ ;
2. впервые экспериментально показано влияние размера наночастиц  $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$  и состава атмосферы в испарительной камере на формирование  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{6+}$  и их оптические свойства;
3. показано, что для исследования локальной структуры  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученного лазерным испарением, с размерами частиц в диапазоне от единиц до десятков нанометров можно использовать люминесцентный структурно-чувствительный  $\text{Cr}^{3+}$ -зонд, даже в его естественной концентрации ( $\sim 10^{-4}$  масс. %);
4. методом  $\text{Cr}^{3+}$ -зонда посредством анализа спектрально-кинетических характеристик в наноразмерных образцах  $\text{Al}_2\text{O}_3$  обнаружена структура  $\alpha$ -фазы  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , не детектируемая методами РФА и ПЭМВР. А также выявлены  $\theta$ -,  $(\gamma+\delta)$ -фазы  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , что подтверждено данными РФА и ПЭМВР;
5. продемонстрированы результаты по исследованию локальной структуры с использованием ионов  $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$  в качестве люминесцентных зондов в полиморфных модификациях  $\gamma$ -,  $\eta$ -,  $\theta$ -,  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , синтезированных золь-гель методом, и в наноразмерных порошках  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученных лазерным испарением, с различными размерами частиц;
6. экспериментально обнаружено, что при переходе от крупнокристаллических к наноразмерным образцам  $\text{Al}_2\text{O}_3$  происходит уменьшение силы кристаллического поля в локальном окружении ионов активаторов и увеличение времён жизни возбуждённых состояний;
7. проведено исследование ФЛ свойств наночастиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , легированных тербием с концентрацией 0,05 — 1,0 масс. %, полученных лазерным испарением;
8. впервые методом ФЛ спектроскопии выявлены заряженные вакансии кислорода в виде F-центров и агрегатов в виде  $\text{F}_2$ -центров в  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученного лазерным испарением. Показано, что в  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с размерами частиц в диапазоне от

единиц до десятков нанометров электронная структура вакансий кислорода не зависит от метода синтеза, размеров нанокристаллитов и фазового состава  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

**Положения, выносимые на защиту:**

1. для наноразмерных образцов  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученных лазерным испарением, со средними размерами частиц от 6 нм до 21 нм использование ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в качестве люминесцентных структурно-чувствительных зондов даже в виде естественной примеси (концентрация  $10^{-4}$  масс. %) позволяет исследовать локальную структуру и выявлять  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $\leq 1$  масс. %), не детектируемую методами РФА и ПЭМВР, и  $\theta$ -,  $(\gamma+\delta)\text{-Al}_2\text{O}_3$ , что подтверждено данными РФА и ПЭМВР;

2. электронная структура уровней вакансий кислорода в виде F-центров и агрегатов в виде  $\text{F}_2$ -центров в  $\text{Al}_2\text{O}_3$  не зависит от применяемого метода синтеза (лазерное испарение и золь-гель метод), размеров нанокристаллитов и фазового состава  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;

3. при легировании наноразмерных порошков  $\text{Al}_2\text{O}_3$  европием с концентрациями 0,05 — 1,0 масс. %, ионы Eu встраиваются в решётку  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в двух- и трёхвалентном состоянии в кристаллографические позиции с локальной симметрией  $C_{3v}$  и проявляют себя в спектрах фотолюминесценции, обусловленной внутриконфигурационными  $4f \rightarrow 4f$  ( $\text{Eu}^{3+}$ ) и межконфигурационным  $4f^6 5d^1 \rightarrow 4f^7$  ( $\text{Eu}^{2+}$ ) переходами, соответственно;

4. переход от крупнокристаллических к наноразмерным образцам  $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Eu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  сопровождается уменьшением силы кристаллического поля в локальном окружении ионов  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$ , неоднородным уширением линий, соответствующих внутриконфигурационным  $d-d$  и  $f-f$  переходам и увеличением излучательного времени жизни. Эффект связан преимущественно со значительной разупорядоченностью и дефектностью наноразмерных образцов  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученных лазерным испарением.

### **Научная и практическая значимость**

Научная значимость диссертационной работы, прежде всего, определяется полученными в ней экспериментальными результатами, которые необходимы для фундаментальной области исследования наноразмерных систем. Полученные в ходе выполнения диссертации данные по фотолюминесцентному исследованию наноразмерных порошков оксида алюминия в широком диапазоне размеров частиц внесут вклад в области оптики, лазерной физики, физики конденсированного состояния, катализа и других смежных областей. Так, впервые на исследуемых в работе образцах была продемонстрирована возможность использования их в качестве катализаторов дегидрирования парафинов. Проведённые исследования

каталитических характеристик в реакции дегидрирования изобутана в неподвижном слое показали, что наноразмерные образцы, полученные лазерным испарением, обладают рядом преимуществ по сравнению с аналогами полученными, например, золь-гель методом. Полученные в диссертации результаты позволят разработать научные основы получения широкого класса оксидных материалов с заданными и оптимизированными оптическими свойствами для различных приложений, например, оптической нанокерамики  $ZrO_2-Y_2O_3-Yb_2O_3$  для лазерных систем и люминофоров с высоким квантовым выходом с общей формулой  $Ln^{3+}:Me_2O_3$ .

### **Методы исследования**

Для решения поставленных задач использовались теоретические, экспериментальные и сравнительные методы исследования.

**Достоверность** полученных данных и сделанных по ним выводов обеспечивается:

- использованием современного оборудования и методик анализа. Сравнение данных, полученных с помощью нескольких фотOLUMИнесцентных установок, позволило убедиться в достоверности результатов диссертационного исследования;
- корректным учётом возможных методических и экспериментальных ошибок;
- статистической обеспеченностью получаемых результатов, их воспроизводимостью и сравнением с аналогичными результатами, опубликованными другими авторами в научных изданиях;
- представлением и обсуждением результатов на научных конференциях, а также статьями, опубликованными в рецензируемых научных журналах.

### **Апробация работы**

Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на ряде российских и международных конференций, таких как: XIX Международная научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Современные техника и технологии (СТТ-2013)», Томск, 15 — 19 апреля 2013 г.; 2-я Всероссийская научная конференция «Методы исследования состава и структуры функциональных материалов (МИССФМ-2013)», Новосибирск, 21 — 25 октября 2013 г.; V семинар памяти профессора Ю. И. Ермакова «Молекулярный дизайн катализаторов для процессов переработки углеводородов и полимеризации: от фундаментальных исследований к практическим приложениям», Республика Алтай, 05 — 09 июля 2015 г.; XV Международная молодёжная конференция по люминесценции и лазерной физике «ЛЛФ-2016», с. Аршан, Бурятия, 18 — 24 июля 2016 г.



## **Личный вклад**

Автор участвовал в постановке задач, решаемых в рамках диссертационной работы, в экспериментах по приготовлению наноразмерных порошков лазерным испарением, в обработке и интерпретации данных физических методов исследования, в обсуждении полученных результатов и осуществлял подготовку к публикации статей. Подавляющее большинство представленных в диссертации экспериментальных фотолюминесцентных результатов получены автором лично. Автор принимал непосредственное участие в проектировании и запуске используемого в работе спектрального комплекса открытой архитектуры.

## **Публикации**

Основной материал диссертации изложен в 3 статьях в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, и 4 тезисах докладов на всероссийских и международных конференциях. Список публикаций автора приведён в конце автореферата.

## **Объём и структура работы**

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Общий объём диссертации 178 страниц, работа содержит 65 рисунков, 18 таблиц и библиографический список из 216 наименований.

Исследования выполнены в соответствии с планом проведения научно-исследовательских работ Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. Работа поддерживалась грантами РФФИ: 14-03-31704 мол\_а, 16-38-00353 мол\_а и 18-03-00087 а; «Ведущие научные школы» (академик Пармон В. Н.); грантом № 64 от 02.07.2012 «Интенсификация теплообмена и катализ: УНИХИТ» при финансовой поддержке фонда Сколково и компании ВР.

## **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во **ВВЕДЕНИИ** обосновывается актуальность исследований, проводимых в рамках диссертационной работы, дан краткий обзор состояния дел по исследуемой теме, формулируются цель и задачи исследования, показана научная новизна полученных результатов и практическая значимость представленной работы, приводятся научные положения, выносимые на защиту.

**ПЕРВАЯ ГЛАВА** посвящена анализу литературных данных по основным физико-химическим характеристикам  $Al_2O_3$  с упором на структурные свойства. Представлено краткое описание методов синтеза наноразмерных порошков  $Al_2O_3$ , при этом в **разделе 1.1.2** акцент сделан на рассмотрении лазерных методов

получения наночастиц. В **разделе 1.2** подробно рассмотрены основные принципы ФЛ спектроскопии с перспективой применения для изучения люминесцентных центров в  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . В частности, рассмотрены спектроскопические свойства кислородных вакансий в различных зарядовых состояниях и примесных 3d- и 4f-элементов. Проведён краткий обзор возможностей современных спектральных приборов для проведения люминесцентных измерений. В конце главы в **разделе 1.4** сделаны выводы по литературному обзору.

Во **ВТОРОЙ ГЛАВЕ** подробно рассмотрена экспериментальная методика получения наноразмерных порошков  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Eu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Tb}/\text{Al}_2\text{O}_3$  методом лазерного испарения с использованием непрерывного  $\text{CO}_2$ -лазера. В **разделе 2.1** представлено описание способа приготовления мишеней для испарения и экспериментальной установки для получения наноматериалов. Показано, что оптимальные условия получения наночастиц достигаются при использовании мишени из  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . При этом структурные свойства готовых нанопорошков не зависят от фазового состава исходной мишени. Нагрев мишени осуществляется непрерывным  $\text{CO}_2$ -лазером со следующими характеристиками: длина волны излучения – 10,6 мкм, мощность генерации излучения до 120 Вт на одной поперечной моде  $\text{TEM}_{00}$ , диаметр пучка на выходе – 8 мм, расходимость в дальней зоне –  $3 \times 10^{-3}$  рад. Мощность излучения лазера на поверхности мишени во всех экспериментах составляла 91 — 96 Вт, что соответствует плотности мощности  $\sim 10^5$  Вт/см<sup>2</sup>. В работе испарение мишеней проводилось в атмосфере: а) чистого гелия; б) чистого аргона; в) гелия с различным содержанием кислорода; г) аргона с различным содержанием кислорода. Давление газа в испарительной камере в процессе всего синтеза поддерживалось постоянным и варьировалось в диапазоне от 0,034 атм до 0,9 атм в различных экспериментах для получения наноразмерных порошков с требуемым средним размером наночастиц. В **разделе 2.2** описаны физико-химические методы исследований и применяемое оборудование для характеристики свойств полученных наноразмерных порошков. Элементный состав образцов на всех этапах экспериментов контролировался рентгеноспектральным флуоресцентным методом (РФЛА) и методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Фазовый состав образцов определяли рентгенофазовым анализом (РФА). Морфология полученных образцов охарактеризована методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР). Для исследования температур фазовых переходов в наноразмерных образцах и определения количественного содержания  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{OH}$ -групп в них был использован метод комплексного термогравиметрического анализа (ТГА). В **разделе 2.3**

представлено описание используемых в работе методов спектроскопических исследований, таких как ИК-спектроскопия, Рамановская спектроскопия (РС), электронная спектроскопия диффузного отражения (ЭСДО) и ФЛ. В этой главе рассмотрены экспериментальные установки по исследованию ФЛ свойств образцов, включая подробное описание созданного для решения диссертационных задач спектрального комплекса открытой архитектуры УФ-видимого диапазона. Данный комплекс построен на базе двух монохроматоров МДР-23 и предназначен для регистрации слабых световых сигналов в спектральном диапазоне 200 — 1200 нм с высоким спектральным разрешением  $\leq 0,01$  нм. В качестве источников возбуждения использовались Хе-лампы, работающие в непрерывном и импульсно-периодическом режиме, и лазерные источники (полупроводниковые лазеры с  $\lambda = 532$  нм и  $\lambda = 447$  нм и He-Cd лазер с  $\lambda = 325$  нм) света, а в качестве приёмника излучения ФЭУ-100.

В ТРЕТЬЕЙ ГЛАВЕ приведены данные по комплексному исследованию свойств размерной серии нелегированных порошков  $Al_2O_3$ , полученных лазерным испарением. В разделе 3.1 подробно описываются результаты исследований физико-химических свойств наноразмерных образцов методами РФЛА, РФЭС, ПЭМВР, РФА, ТГА и ИК-спектроскопии.

После испарения в нелегированных наноразмерных образцах  $Al_2O_3$  методом РФЛА помимо  $Al_2O_3$  (99,64 масс. %) были обнаружены примеси (в пересчёте на оксид): MgO ( $0,08 \pm 0,05$  масс. %),  $SiO_2$  ( $0,11 \pm 0,05$  масс. %) и CaO ( $0,07 \pm 0,02$  масс. %). Методом РФЭС в составе наноразмерных образцов  $Al_2O_3$  не удалось обнаружить примеси, за исключением углерода. Для образца  $Al_2O_3$  со средним размером наночастиц  $\sim 6$  нм стехиометрическое значение отношения [O]/[Al] составляет 1,6. Избыточное содержание кислорода, по данным РФЭС, объясняется присутствием  $CO_x$  фрагментов и гидроксильных групп на поверхности наноразмерных образцов  $Al_2O_3$ . Так, в ИК спектрах поглощения наноразмерных образцов  $Al_2O_3$  наблюдаются полосы, обусловленные асимметричными валентными колебаниями фрагментов C – O в структуре монодентатного карбоната и  $COO^-$  в структуре карбоксилата ( $1406\text{ см}^{-1}$  и  $1515\text{ см}^{-1}$ ), молекулярной водой ( $\delta_{H_2O}=1637\text{ см}^{-1}$ ) и OH-группами ( $\nu_{OH}=3172\text{ см}^{-1}$ ,  $3487\text{ см}^{-1}$  и  $3610\text{ см}^{-1}$ ). Присутствие  $H_2O$  и OH-групп в образцах подтверждено данными ТГА. Показано, что концентрация  $CO_x$  фрагментов и гидроксильных групп на поверхности напрямую зависит от размера частиц. Оценённое значение ширины запрещённой зоны ( $E_g$ ) для образца с размерами частиц  $\sim 6$  нм составляет 6,6 эВ.

По данным ПЭМВР, на электронно-микроскопических изображениях образцов, полученных при давлении He 0,034 атм и 0,1 атм, присутствуют преимущественно ограниченные 3D-нанокристаллы с размерами от 3 нм до 10 нм. Для образца 0,1He-наноAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> средний размер частиц, оценённый из снимков ПЭМВР, составляет ~ 6 нм. В тоже время наблюдается присутствие незначительного количества частиц с размерами ≥ 10 нм. На изображениях образцов, полученных в атмосфере Ar при давлениях 0,1 атм и 0,3 атм и He при давлении 0,9 атм, присутствуют преимущественно 3D-нанокристаллы со сферически-симметричной формой. Для образцов 0,1Ar-наноAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,3Ar-наноAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 0,9He-наноAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> средний размер частиц составляет ~15 нм, 16 нм и 21 нм, соответственно. Также присутствует небольшое количество частиц, размеры которых превышают 50 нм. Межплоскостные расстояния, оценённые для всех образцов, указывают на присутствие  $\theta$ -,  $\delta$ -,  $\kappa$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и аморфной алюмооксидной фазы, содержание которой уменьшается по мере увеличения размера частиц. Наличие аморфной фазы подтверждено данными ТГА. Снимки ПЭМВР образцов 0,1He-наноAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $d_{cp}$ =6 нм), 0,3Ar-наноAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $d_{cp}$ =16 нм) и 0,9He-наноAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $d_{cp}$ =21 нм) показаны на рисунке 1.

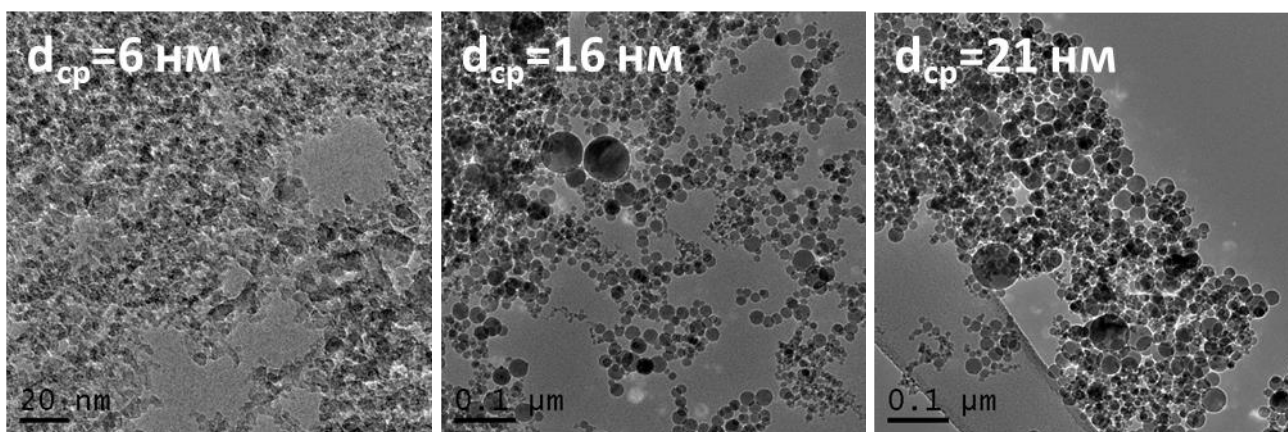


Рисунок 1 — Снимки ПЭМВР образцов 0,1He-наноAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,3Ar-наноAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 0,9He-наноAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

РФА образца 0,034He-наноAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> показал, что на рентгенограмме практически отсутствует чёткая дифракционная картина и присутствует широкое размытое гало, это свидетельствует о высокодисперсном (слабокристаллизованном) состоянии образца. В случае образца 0,1He-наноAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> содержание слабо окристаллизованной фазы существенно меньше и наблюдаемые дифракционные пики могут быть отнесены преимущественно к низкотемпературным  $\gamma$ - и/или  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. На дифрактограммах образцов 0,1Ar-наноAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,3Ar-наноAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 0,9He-наноAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> присутствуют рефлексы, связанные с присутствием как низкотемпературных, так и высокотемпературных модификаций Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Сопоставление экспериментально

полученных дифрактограмм с данными, собранными в рентгенографической базе данных ICDD, PDF 2, свидетельствует о наличии формирования в структуре этих образцов высокотемпературной фазы  $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , что согласуется с результатами, полученными методом ПЭМВР. А также не исключено присутствие плохо разрешённых слабоинтенсивных дифракционных пиков, обусловленных присутствием фаз  $\theta$ -,  $\delta$ -,  $\kappa$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Рассчитанные области когерентного рассеяния (ОКР) по наиболее интенсивному рефлексу 440 для образцов 0,034He-нано $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 0,1He-нано $\text{Al}_2\text{O}_3$  составили порядка 3 — 4 нм. Для более окристаллизованных образцов 0,1Ag-нано $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0,3Ag-нано $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 0,9He-нано $\text{Al}_2\text{O}_3$  значения ОКР составляли 8 нм, 9 нм и 10 нм, соответственно.

В разделе 3.2 представлены результаты по ФЛ выявлению примесей 3d-элементов ( $<10^{-3}$  масс. %) в однофазных нелегированных образцах – порошке  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (средний размер частиц 15 - 20 нм) и мишени  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Показано, что при возбуждении с  $\lambda_{\text{возб.}} = 532$  нм в спектре  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  наблюдаемая ФЛ представлена неэлементарной и несимметричной кривой с  $\lambda_{\text{макс.}} = 698$  нм и монотонно спадающим плечом в области 700 — 850 нм. ФЛ с  $\lambda_{\text{макс.}} = 698$  нм обусловлена неоднородно-уширенным переходом  ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$  в октаэдрически координированных ионах  $\text{Cr}^{3+}(\text{O}_h)$ , которые присутствуют в качестве неконтролируемой примеси. Кинетика затухания ФЛ ( ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ ) описывается биэкспоненциальной зависимостью с временами  $\tau_1 = 0,3$  мс и  $\tau_2 = 3,8$  мс. Также показано, что плечо в области длин волн 700 — 850 нм обусловлено преимущественно свечением тетраэдрически координированных ионов  $\text{Fe}^{3+}(\text{T}_d)$ , переход  ${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^6\text{A}_1$ . Фотолюминесценция  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  при  $\lambda_{\text{возб.}} = 532$  нм представлена интенсивным дублетом с максимумами при  $\lambda_{\text{макс.}} = 694,1$  нм и  $\lambda_{\text{макс.}} = 692,8$  нм, обусловленным резонансным переходом  ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$  в ионах  $\text{Cr}^{3+}$ :  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{R}_2$  и  $\text{R}_1$ - линии). Рассчитанная концентрация  $\text{Cr}^{3+}$  в  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  из ФЛ данных составила  $\sim 10^{-4}$  масс. %. Люминесценция  $\text{Cr}^{3+}$  в  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  затухает практически экспоненциально и соответствует времени жизни возбуждённого состояния  ${}^2\text{E} - 1,2$  мс. При лазерном возбуждении с  $\lambda_{\text{возб.}} = 325$  нм в  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  удалось выявить свечение неконтролируемых примесей ионов  $\text{Mn}^{4+}(\text{O}_h)$  с характерной ФЛ с  $\lambda_{\text{макс.}} = 674,8$  нм и  $\lambda_{\text{макс.}} = 678,3$  нм, связанной с переходом  ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$  ( $\text{R}_2$  и  $\text{R}_1$ - линии) и ионов  $\text{Ti}^{3+}(\text{O}_h)$  с широкой полосой люминесценции с  $\lambda_{\text{макс.}} = 778$  нм, обусловленной переходом  ${}^2\text{E} \rightarrow {}^2\text{T}_2$ . Для каждого образца получены и проанализированы спектры возбуждения ФЛ (ВФЛ) для вышеописанных полос. Результаты по ФЛ ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  проанализированы с использованием теории кристаллического поля (ТКП). Показано, что при переходе от  $\gamma$ - к  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  происходит увеличение

значения  $\Delta$ , это свидетельствует об уменьшении длины связи Cr – O в  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по сравнению с  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Следующий **раздел диссертации 3.3** посвящён преимущественно исследованию в наноразмерных образцах центров люминесценции в виде примесных *3d*-элементов и собственных дефектов в виде кислородных вакансий в различных зарядовых состояниях. В **разделе 3.3.1** продемонстрированы результаты исследований по ФЛ выявлению примесных центров *3d*-элементов в порошках Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученных лазерным испарением, с размерами частиц от 6 нм до 21 нм. Показано, что ФЛ образцов при селективном возбуждении с  $\lambda_{\text{возб.}} = 532$  нм и  $\lambda_{\text{возб.}} = 306$  нм обусловлена преимущественно свечением ионов Cr<sup>3+</sup>(O<sub>h</sub>), Fe<sup>3+</sup>(T<sub>d</sub>) и Ti<sup>3+</sup>(O<sub>h</sub>). Полученные и проанализированные спектры ВФЛ для соответствующих этим центрам полос свечения полностью подтверждают сделанное отнесение. Также в этом разделе установлено, что влияние размера наночастиц на ФЛ свойства примесных центров заключается, прежде всего, в поведении интенсивности сигнала ФЛ и кинетики её затухания от соответствующих центров, а также изменениями в силе КП ( $\Delta$ ) и параметров Рака (*B* и *C*). Так, до размеров по ОКР – 80 Å и ПЭМВР – 15 нм интенсивность ФЛ примесей монотонно возрастает, а при дальнейшем увеличении размеров происходит её резкий рост. В диссертации подробно обсуждаются причины, приводящие к наблюдаемым зависимостям. При этом главными являются следующие: возможное формирование других зарядовых состояний примесей в частицах меньшего размера и/или высокое содержание СО<sub>x</sub> фрагментов и гидроксильных групп на поверхности, которые могут выступать в качестве тушителей люминесценции. Проведённый анализ кинетики затухания ФЛ ионов Cr<sup>3+</sup> и Fe<sup>3+</sup> показал, что кривые могут быть аппроксимированы биэкспоненциальными зависимостями с быстрой  $\tau_1$  и медленной компонентой  $\tau_2$  и с характерными временами возбуждённых состояний в миллисекундном интервале. Наличие двух компонент в кинетике затухания ФЛ, скорее всего, свидетельствует о существовании нескольких неэквивалентных центров ионов Cr<sup>3+</sup> и Fe<sup>3+</sup>. Сравнение времён жизни для наноразмерных образцов с  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> показало, что время жизни возбуждённых состояний в них существенно больше. По всей видимости, это связано с большей разупорядоченностью и дефектностью наноразмерных образцов Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученных лазерным испарением, по сравнению с  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. На размерной серии образцов показано, что наличие ОН-групп приводит к увеличению вероятности безызлучательных переходов, и соответственно к более быстрому затуханию ФЛ ионов Cr<sup>3+</sup> и Fe<sup>3+</sup>.

В разделе 3.3.2 рассмотрена возможность применения примесных ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в качестве структурно-чувствительных зондов для исследования локальной структуры наноразмерных образцов с размерами частиц в диапазоне 3 — 21 нм. Так, методом ФЛ  $\text{Cr}^{3+}$ -зондирования показана возможность выявлять структуру  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $\leq 1$  масс. %), не детектируемую методами РФА и ПЭМВР и  $\theta$ -,  $(\gamma+\delta)\text{-Al}_2\text{O}_3$ , что подтверждено данными РФА и ПЭМВР. На рисунке 2 продемонстрированы спектры ФЛ  $\text{Cr}^{3+}$  в образце с размерами частиц 6 нм, демонстрирующие возможность применения метода  $\text{Cr}^{3+}$ -зондирования для выявления локальной структуры в  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

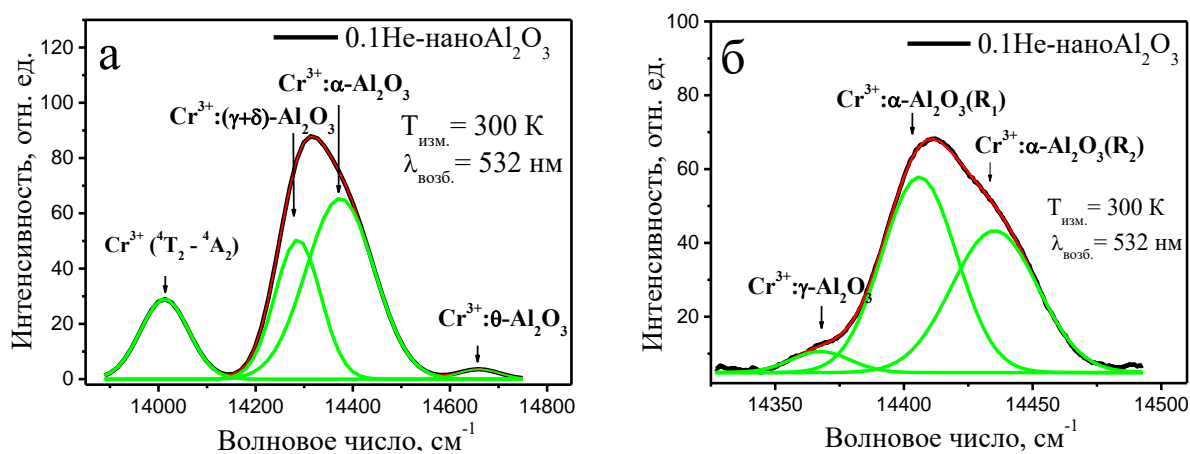


Рисунок 2 — Спектры ФЛ образца  $0.1\text{He-nanoAl}_2\text{O}_3$  со средним размером наночастиц 6 нм: а –  $\lambda_{\text{возб.}} = 532$  нм (Xe-лампа) спектральное разрешение 1 нм, б – при возбуждении лазером с  $\lambda_{\text{возб.}} = 532$  нм, спектральное разрешение 0,2 нм

Так как локальная структура  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  не была выявлена при помощи указанных ранее методов, и факт её обнаружения является нетривиальным, то в диссертации для подтверждения наличия указанной структуры подробно рассмотрены доказательства в пользу этого факта. В этом же разделе представлены данные по анализу спектроскопического поведения ионов  $\text{Cr}^{3+}$  для размерной серии образцов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с использованием ТКП. Результаты, полученные для наноразмерных образцов, сравниваются с аналогичными данными для однофазных образцов  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Было показано, что при увеличении размера частиц с 6 нм до 16 нм происходит уменьшение силы КП. Результаты коррелируют с данными исследований кинетики затухания ФЛ примесных ионов  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ . В разделе 3.3.3 продемонстрированы результаты по ФЛ исследованию кислородных вакансий в наноразмерных порошках  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученных лазерным испарением. Проведённые исследования ФЛ показали, что при лазерном возбуждении с  $\lambda_{\text{возб.}} = 325$  нм за люминесцентные свойства наноразмерных образцов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  наряду с примесями 3d-элементов отвечают кислородные вакансии преимущественно в виде F- и  $\text{F}_2$  – центров. Максимумы свечения F- и  $\text{F}_2$  – центров составляют  $\sim 3,0$  эВ и  $2,5$  эВ, соответственно. Проведено

сравнение ФЛ свойств наночастиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и крупнокристаллическим образцом  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , а также аналогичными результатами, полученными другими авторами. Было показано, что энергетическое расположение уровней F- и F<sub>2</sub>- центров в наноразмерном и крупнокристаллическом  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  достаточно близко. Этот факт свидетельствует о том, что положение электронных уровней вакансий кислорода в  $\text{Al}_2\text{O}_3$  не зависит от фазового состава, морфологии и размеров наночастиц.

**ЧЕТВЁРТАЯ ГЛАВА** посвящена оптическим исследованиям зарядовых состояний хрома в наноразмерных образцах  $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $[\text{Cr}]=0,05 — 1,0$  масс. %), полученных лазерным испарением, с размерами частиц от единиц до десятков нанометров. В этой главе описаны результаты экспериментов по выявлению влияния размеров частиц, концентрации хрома и состава атмосферы при испарении на формирование различных зарядовых состояний хрома. В **разделе 4.1** представлены данные по исследованию структуры наночастиц  $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$  методами РФА и ПЭМВР. В **разделе 4.2** приводятся результаты исследований исходных порошка  $\text{Cr}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и мишени  $\text{Cr}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $[\text{Cr}]=1,0$  масс. %), с которыми далее сравниваются аналогичные данные, полученные для наноразмерных образцов. Методом РФЛА показано присутствие хрома в приготовленных наночастицах практически с той же концентрацией, что и в исходных образцах мишени. В **разделе 4.3** было установлено, что увеличение концентрации хрома до 1 масс. % не приводит к пропорциональному увеличению интенсивности сигнала ФЛ ионов  $\text{Cr}^{3+}(\text{O}_h)$ . Показано, что широкая полоса с  $\lambda_{\text{макс.}} = 713,6$  нм, проявляющаяся в спектрах ФЛ при  $\lambda_{\text{возб.}} = 532$  нм, во всей размерной серии образцов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  соответствует разрешённому переходу  ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$  в ионах  $\text{Cr}^{3+}$ . В этом случае ионы  $\text{Cr}^{3+}$  находятся в слабом КП ( $Dq/B < 2,3$ ), и на диаграмме Танабе-Сугано уровень  ${}^4\text{T}_2$  становится ниже уровня  ${}^2\text{E}$ . Присутствие ионов  $\text{Cr}^{3+}$  подтверждено методами ЭСДО и РФЭС. Методами ЭСДО и РС было установлено, что в наноразмерных образцах  $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$  значительная доля ионов хрома стабилизируется в степени окисления  $6+$  в тетраэдрической координации преимущественно на поверхности частиц. В **разделе 4.4** было показано, что уменьшение размеров частиц и добавление кислорода при испарении приводит к увеличению концентрации  $\text{Cr}^{6+}(\text{T}_d)$ . Полученные данные показывают принципиальную возможность управления зарядовыми состояниями ионов активаторов при лазерном методе синтеза. Продемонстрирована возможность применения наноразмерных образцов  $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$  в качестве модельных катализаторов дегидрирования изобутана.

В **ПЯТОЙ ГЛАВЕ** представлены результаты по комплексному исследованию спектроскопических свойств наноразмерной серии порошков  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , легированных



европием с концентрациями в диапазоне 0,05 — 1,0 масс.%. Методом РФЛА показано, что концентрация европия в полученных наноразмерных образцах  $\text{Eu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  близка к концентрации европия в исходных мишенях.

В разделе 5.1.1 представлены результаты по исследованию ФЛ свойств образцов  $\gamma$ -,  $\eta$ -,  $\theta$ -,  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  в виде порошков с содержанием примеси европия 0,05 масс. %. Было показано, что при возбуждении с  $\lambda_{\text{возб.}} = 250$  нм спектры ФЛ полиморфных модификаций  $\text{Al}_2\text{O}_3$  представлены близкими структурами с набором полос в спектральной области 550 — 850 нм различной интенсивности. Эти полосы являются характеристичными спектральными линиями ионов  $\text{Eu}^{3+}$  и обусловлены переходами с возбуждённого уровня  ${}^5\text{D}_0$  на подуровни основного состояния  ${}^7\text{F}_J$  ( $J = 0 — 4$ ). Наблюдается значительное неоднородное уширение этих полос, которое более сильно проявляется в случае низкотемпературных фаз  $\gamma$ -,  $\eta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Анализ структуры спектров ФЛ в области переходов  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$  и ВФЛ для перехода  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  позволил установить, что ионы  $\text{Eu}^{3+}$  в  $\eta$ -,  $\theta$ -,  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  занимают позиции преимущественно с локальной симметрией  $C_{3v}$ . Анализ спектров ФЛ и ВФЛ ионов  $\text{Eu}^{3+}$ , кинетики затухания ФЛ и оценка коэффициента асимметрии по соотношению интенсивностей переходов  $I({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2)/I({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1)$  показали, что окружение  $\text{Eu}^{3+}$  наиболее симметрично в случае  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Раздел 5.1.2 посвящён исследованию физико-химических свойств наноразмерных порошков  $\text{Eu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . В разделе 5.1.3 на примере образца  $\text{Eu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  с размером частиц 6 нм было показано влияние концентрации европия на ФЛ свойства. Установлено, что при возбуждении ФЛ образцов излучением непрерывного лазера с  $\lambda_{\text{возб.}} = 325$  нм люминесценция обусловлена свечением ионов  $\text{Eu}^{2+}$  с разрешённым межконфигурационным переходом  $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$  ( $\lambda_{\text{макс.}} = 400$  нм) и  $\text{Eu}^{3+}$  с характерными неоднородно-уширенными запрещёнными внутриконфигурационными  $4f — 4f$  переходами ( ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ) в спектральной области 550 — 750 нм с кинетикой затухания в миллисекундном интервале. На рисунке 3 представлены спектры ФЛ образцов  $\text{Eu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  с различными размерами частиц (б) и концентрацией европия (а). Показано, что ионы  $\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  в наноразмерных образцах  $\text{Eu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  встраиваются в решётку в позиции  $C_{3v}$ . Внедрение европия в матрицу  $\text{Al}_2\text{O}_3$  подтверждено данными РФА по увеличению параметров решётки ( $a = 7,922$  Å). Стоит отметить, что при увеличении концентрации европия наблюдается тригональное искажение октаэдров  $\text{EuO}_6$ . С использованием ФЛ метода и ПЭМВР также показано, что при лазерном методе синтеза в наноразмерных образцах присутствует структура  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Проведён анализ спектров ВФЛ ионов  $\text{Eu}^{3+}$ . Показано, что спектры ВФЛ, полученные для полосы ФЛ с  $\lambda_{\text{макс.}} = 616$  нм ( ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ ), обусловлены интенсивной широкой полосой

переноса заряда  $O^2 \rightarrow Eu^{3+}$  в УФ области спектра с  $\lambda_{\text{макс.}} = 232$  нм и узкими внутриконтинуальными  $4f-4f$  переходами в спектральной области 300 — 600 нм.

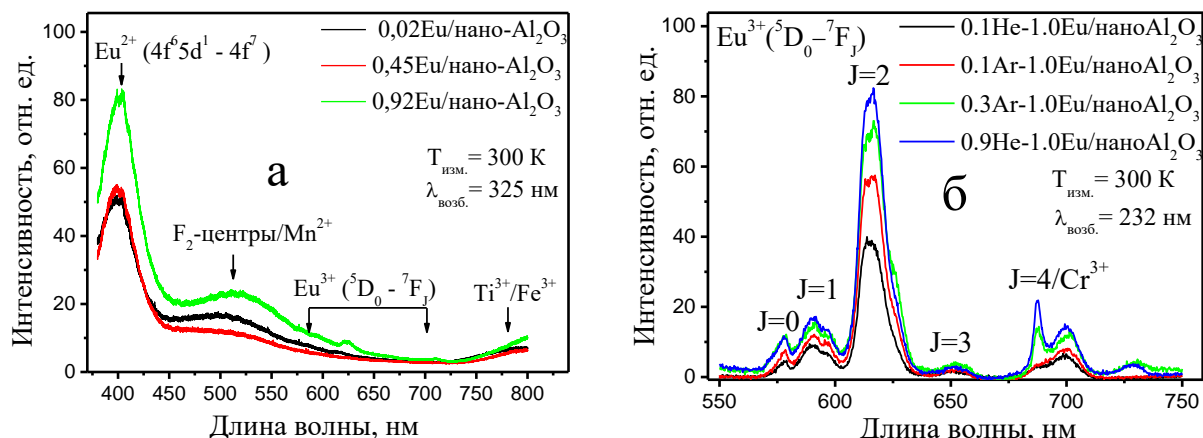


Рисунок 3 — Спектры ФЛ образцов: а –  $Eu/Al_2O_3$  ( $[Eu]=0,02-0,92$  масс. %) со средним размером частиц 6 нм, б –  $Eu/Al_2O_3$  ( $[Eu]=0,94-0,96$  масс. %) с размерами частиц в диапазоне 6 нм — 21 нм

В разделе 5.1.4 приводятся результаты по установлению влияния размеров частиц и атмосферы при испарении на формирование зарядовых состояний европия. Было установлено, что зарядовая компенсация ионов  $Eu^{2+}$  в матрице  $Al_2O_3$  происходит за счёт заряженной вакансии кислорода, расположенной в первой координационной сфере иона европия. Во всей размерной серии образцов выявлено свечение  $Eu^{3+}$ . Анализ кинетики затухания ФЛ  $Eu^{3+}$  показал, что она может быть аппроксимирована биэкспоненциальной зависимостью. Это связано с присутствием в структуре наночастиц  $Al_2O_3$  нескольких неэквивалентных центров европия. Проведено сравнение люминесцентных свойств ионов  $Eu^{3+}$  в полиморфных модификациях  $\gamma$ -,  $\eta$ -,  $\theta$ -,  $\alpha$ - $Al_2O_3$  и наноразмерных образцах  $Al_2O_3$ . Была обнаружена тенденция к увеличению времени жизни возбуждённого состояния  $^5D_0$  по мере увеличения размеров частиц с 6 нм до 21 нм. Наблюдаемый факт может быть объяснён тем, что при лазерном методе синтеза среди исследуемых частиц наибольшей разупорядоченностью и дефектностью обладают образцы с размерами частиц 16 — 21 нм, а также меньшим вкладом ОН-групп, которые увеличивают вероятность безызлучательной релаксации. Выдвигается предположение, что эти эффекты связаны с особенностями формирования наночастиц при лазерном методе синтеза. Результаты подтверждаются оценкой коэффициента асимметрии окружения ионов  $Eu^{3+}$ , а также данными, полученными при исследовании спектроскопических свойств ионов  $Cr^{3+}$  и  $Fe^{3+}$ .

В разделе 5.2 описаны результаты по исследованию ФЛ ионов  $Tb^{3+}$  в наночастицах  $Al_2O_3$  с размерами 6 нм. Показано, что при сопоставимых концентрациях ионы  $Tb^{3+}$  обладают более высокой интенсивностью сигнала ФЛ по сравнению с ионами  $Eu^{3+}$ . ФЛ ионов  $Tb^{3+}$  в наноразмерных образцах обусловлена переходами  ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_J$  ( $J=6-3$ ) в спектральной области 370—480 нм и  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$  ( $J=6-3$ ) в спектральной области 480—700 нм. Кинетика затухания ионов  $Tb^{3+}$  в области перехода  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$  описывается экспоненциальной зависимостью со временем жизни возбуждённого состояния  ${}^5D_4 \sim 2,9$  мс.

В **ЗАКЛЮЧЕНИИ** диссертации приведены основные результаты диссертационного исследования.

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

### **Основные результаты диссертационного исследования:**

1. изучены структурные свойства, морфология и элементный состав наночастиц  $Al_2O_3$ ,  $Cr/Al_2O_3$ ,  $Eu/Al_2O_3$  и  $Tb/Al_2O_3$ , полученных лазерным испарением, в диапазоне размеров частиц от 3 нм до 21 нм;

2. обнаружена и исследована фотолюминесценция кислородных вакансий преимущественно в виде F- ( $\lambda_{\text{люм.}} = 3,07$  эВ) и агрегатных  $F_2$ -центров ( $\lambda_{\text{люм.}} = 2,47$  эВ) в наноразмерной серии порошков  $Al_2O_3$ . Показано, что электронная структура F- и  $F_2$ -центров в  $Al_2O_3$  не зависит от применяемого метода синтеза, размеров нанокристаллитов и фазового состава  $Al_2O_3$ ;

3. исследована фотолюминесценция примесных ( $\leq 10^{-3}$  масс. %) 3d-элементов –  $Cr^{3+}(O_h)$ ,  $Fe^{3+}(T_d)$ ,  $Ti^{3+}(O_h)$  и  $Mn^{4+}(O_h)$  в наноразмерном  $Al_2O_3$  в диапазоне размеров частиц от 3 нм до 21 нм. Проведён анализ спектров ФЛ, возбуждения ФЛ и кинетики затухания ФЛ для каждого из ионов. По ФЛ характеристикам определена их координация для ионов  $Cr^{3+}$  были проведены оценки силы кристаллического поля –  $\Delta$  и параметров Рака –  $B, C$  во всей размерной серии образцов;

4. исследование локальной структуры наноразмерных порошков  $Al_2O_3$ , полученных лазерным испарением, в диапазоне размеров частиц от 6 нм до 21 нм методом фотолюминесцентного  $Cr^{3+}$ -зондирования показало возможность выявлять локальные структуры  $\alpha-Al_2O_3$  ( $\leq 1$  масс. %), не детектируемую методами РФА и ПЭМВР и  $\theta$ -,  $(\gamma+\delta)-Al_2O_3$ , что подтверждено данными РФА и ПЭМВР;

5. в размерной серии образцов  $Cr/Al_2O_3$  ( $[Cr] = 0,05-1,0$  масс. %) методами ФЛ, ЭСДО и РС были выявлены зарядовые состояния  $Cr^{3+}(O_h)$  и  $Cr^{6+}(T_d)$ ;

6. установлено, что состав атмосферы при приготовлении образцов влияет на формирование ионов  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{6+}$ . Так добавление кислорода при испарении приводит к увеличению содержания ионов  $\text{Cr}^{6+}$ ;

7. фотолюминесцентные исследования наноразмерной серии образцов  $\text{Eu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $[\text{Eu}] = 0,05 \text{ — } 1,0$  масс. %) показали, что ионы  $\text{Eu}$  встраиваются в решётку  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в 2-х и 3-х валентном состоянии с локальной симметрией  $C_{3v}$ . Проведён анализ спектров ФЛ ионов  $\text{Eu}^{3+}$  в области переходов  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ , кинетики затухания ФЛ для перехода  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  и спектров возбуждения ФЛ. На основании анализа полученных результатов по исследованию ФЛ в наноразмерных порошках  $\text{Eu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  и в полиморфных модификациях  $\gamma$ -,  $\eta$ -,  $\theta$ -,  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  была показана возможность использовать ионы  $\text{Eu}^{3+}$  в качестве структурно-чувствительных зондов локальной структуры порошков  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с размерами размеров частиц от 6 нм до 21 нм;

8. показано, что добавление кислорода при приготовлении образцов  $\text{Eu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  и размеры частиц не влияют на структуру внутриконтинуальных  $4f - 4f$  переходов в ионах  $\text{Eu}^{3+}$ . Проведено сравнение полученных результатов с данными для образцов  $\text{Eu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученных в атмосферах чистого гелия и аргона. При этом выдвинуто предположение о влиянии кислородных вакансий на процесс стабилизации ионов  $\text{Eu}^{2+}$  в  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;

9. обнаружено, что при переходе от крупнокристаллических к наноразмерным образцам  $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Eu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  наблюдается признак уменьшения силы кристаллического поля в локальном окружении ионов  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$ , а также увеличение излучательного времени жизни внутриконтинуальных  $d - d$  и  $f - f$  переходов. Наблюдаемые эффекты связаны с большей разупорядоченностью образцов  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученных лазерным испарением. Анализ силы кристаллического поля и кинетики затухания люминесценции ионов  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  показал, что для размерной серии образцов с размерами частиц от 6 нм до 21 нм, полученных лазерным испарением, наибольшей разупорядоченностью и дефектностью обладают образцы с размерами частиц 16 — 21 нм. Выдвигается предположение о связи наблюдаемых эффектов с особенностями формирования наночастиц при лазерном методе синтеза;

10. исследованы фотолюминесцентные свойства наночастиц  $\text{Tb}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $[\text{Tb}] = 0,05 \text{ — } 1,0$  масс. %) со средним размером 6 нм;

11. показана возможность применения наноразмерной системы  $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $[\text{Cr}] = 1,0$  масс. %), полученной лазерным испарением, в качестве модельного катализатора дегидрирования. Сопоставление полученных результатов с образцами модельных катализаторов, приготовленных золь-гель методом на однофазных

образцах Cr/ $\gamma$ -,  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ([Cr] = 1,0 масс. %), по выходу продукта и селективности демонстрируют перспективность их дальнейшего исследования.

### Список работ, опубликованных автором по теме диссертации

#### Публикации в журналах, рекомендованных ВАК:

1. **Kostyukov A.I.**, Zhuzhgov A.V., Kaichev V.V., Rastorguev A.A., Snytnikov V.N., Snytnikov V.N. Photoluminescence of oxygen vacancies in nanostructured Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Optical Materials. – 2018. – Vol. 75. – P. 757 – 763.
2. **Kostyukov A.**, Baronskiy M., Rastorguev A., Snytnikov V., Snytnikov V., Zhuzhgov A., Ishchenko A. Photoluminescence of Cr<sup>3+</sup> in nanostructured Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> synthesized by evaporation using a continuous wave CO<sub>2</sub>-laser // RSC Advances. – 2016. – Vol. 6, № 3. – P. 2072 – 2078.
3. Rastorguev A., Baronskiy M., Zhuzhgov A., **Kostyukov A.**, Krivoruchko O., Snytnikov V. Local structure of low-temperature  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phases as determined by the luminescence of Cr<sup>3+</sup> and Fe<sup>3+</sup> // RSC Advances. – 2015. – Vol. 5, № 8. – P. 5686 – 5694.

#### Публикации в сборниках международных и российских конференций:

1. **Костюков А. И.**, Жужгов А. В., Расторгуев А. А., Снытников В. Н., Снытников В. Н. Фотолуминесценция собственных и примесных дефектов в наноразмерном Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, // Тезисы лекций и докладов XV Международной молодёжной конференции по люминесценции и лазерной физике «ЛЛФ-2016». С. Аршан, Республика Бурятия, Россия, 2016. – С. 95.
2. **Костюков А. И.**, Расторгуев А. А., Снытников В. Н., Снытников В. Н. Особенности фотолуминесцентного Cr<sup>3+</sup>-зондирования наноразмерного Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученного методом лазерного испарения // Статья в сборнике трудов V семинара памяти профессора Ю.И. Ермакова «Молекулярный дизайн катализаторов для процессов переработки углеводородов и полимеризации: от фундаментальных исследований к практическим приложениям». Издательский отдел Института катализа СО РАН. Республика Алтай, Россия, 2015. – С.116 – 117. – ISBN 978-5-906376-09-1.
3. **Костюков А. И.**, Баронский М. Г., Расторгуев А. А., Снытников В. Н., Зайцева Н. А. Фотолуминесцентная характеристика наноструктурированных алюмохромовых катализаторов // Сборник тезисов докладов 2-й Всероссийской научной конференции «Методы исследования состава и структуры функциональных материалов, МИССФМ-2013». Г. Новосибирск, Россия, 2013. – С. 144 – 145.

4. **Костюков А. И.,** Баронский М. Г. Фотолюминесцентная характеристика наноструктурированных алюмохромовых катализаторов // Сборник трудов XIX Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Современные техника и технологии, СТТ-2013». Г. Томск, Россия, 2013. – С. 437 – 438.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gangwar J., Gupta B. K., Tripathi S. K., et al. Phase dependent thermal and spectroscopic responses of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanostructures with different morphogenesis // *Nanoscale*. – 2015. – Vol. 7, № 32. – P.13313 – 13344.
2. Hart D. *Alumina chemicals: science and technology handbook*. – Wiley, 2006. – 618 p.
3. Гусев А. И. *Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии*. – М.: Физматлит, 2009. – 416 с.
4. Trinkler L., Berzina B., Jakimovica D. et al. UV-light induced luminescence processes in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bulk and nanosize powders // *Optical Materials*. – 2010. – Vol. 32, № 8. – P. 789 – 795.
5. Rastorguev A., Baronskiy M., Zhuzhgov et al. Local structure of low-temperature  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  phases as determined by the luminescence of  $\text{Cr}^{3+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  // *RSC Advances*. – 2015. – Vol. 5, № 8. – P. 5686 – 5694.
6. Evans B.D. A review of the optical properties of anion lattice vacancies, and electrical conduction in  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ : their relation to radiation-induced electrical degradation // *J. Nucl. Mater.* – 1995. – Vol. 219. – P. 202 – 223.
7. Kostyukov A., Baronskiy M., Rastorguev A. et al. Photoluminescence of  $\text{Cr}^{3+}$  in nanostructured  $\text{Al}_2\text{O}_3$  synthesized by evaporation using a continuous wave  $\text{CO}_2$ -laser // *RSC Advances*. – 2016. – Vol. 6, № 3. – P. 2072 – 2078.
8. Baronskiy M., Rastorguev A., Zhuzhgov A., et al. Photoluminescence and Raman spectroscopy studies of low-temperature  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  phases synthesized from different precursors // *Optical Materials*. – 2016. – Vol. 53. – P. 87 – 93.
9. Evans B. D., Pogatshnik G. J., Chen Y. Optical properties of lattice defects in  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. – 1994. – Vol. 91. – P. 258 – 262.
10. Valbis J., Itoh N. Electronic excitations, luminescence and lattice defect formation in  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  crystals // *Radiation Effects and Defects in Solids*. – 1991. – Vol. 116, №1-2. – P.171 – 189.
11. Кулинкин, А.Б. Феофилов С.П., Захарченя Р.И. Люминесценция примесных 3d и 4f – ионов в различных кристаллических формах  $\text{Al}_2\text{O}_3$  // *Физика твердого тела*. – 2000.

– Т. 42, №5. – С.835 – 838.

12. Kirm M., Feldbach E., Kotlov A. et al. VUV spectroscopy and electronic excitations in nano-size alumina // *Radiation Measurements*. – 2010. – Vol. 45. – P.618 – 620.

13. Oja M., Toldsepp E., Feldbach E. et al. Luminescence study of alumina nanopowders prepared by various methods // *Radiation Measurements*. – 2016. – Vol. 90. – P.75 – 79.

14. Patra A., Tallman R.E., Weinstein B.A. Effect of crystal structure and dopant concentration on the luminescence of Cr<sup>3+</sup> in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocrystals // *Optical Materials*. – 2005. – Vol. 27. – P.1396 – 1401.

15. Yang Y., Wang B., Cormack A. et al. Theoretical analysis and experiment on Eu reduction in alumina optical materials // *Optical materials express*. – 2016. – Vol. 6, № 7. – P.2404 – 2412.

16. Berezovskaya I. V., Poletaev N. I., Khlebnikova M. E. et al. Luminescence study of nanosized Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Tb<sup>3+</sup> obtained by gas-dispersed synthesis // *Methods and Applications in Fluorescence*. – 2016. – Vol. 4, 034011. – P.1 – 8.

17. Котов Ю.А., Осипов В.В., Иванов М.Г. и др. Исследование характеристик оксидных нанопорошков, получаемых при испарении мишени импульсно-периодическим СО<sub>2</sub> лазером // *ЖТФ*. – 2002. – Т.72, №11. – С.76 – 82.

18. Kurland H.-D., Grabow J., A. Muller F. Preparation of ceramic nanospheres by CO<sub>2</sub> laser vaporization (LAVA) // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2011. – Vol. 31. – P. 2559 – 2568.

19. Lam J., Amans D., Chaput F. et al. γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles synthesised by pulsed laser ablation in liquids: a plasma analysis // *PCCP*. – 2014. – Vol. 16. – P.963 – 973.

20. Снытников В. Н., Снытников Вл. Н., Дубов Д. А. и др. Получение наноматериалов путем испарения керамических мишеней излучением непрерывного СО<sub>2</sub>-лазера умеренной мощности // *Прикладная механика и техническая физика*. – 2007. – Т. 48, №2. – С.172 – 184.

21. Muller E., Oestreich Ch., Popp U. et al. Characterization of nanocrystalline oxide powders prepared by CO<sub>2</sub> laser evaporation // *KONA*. – 1995. – Vol.13. – P.79 – 90.