

**Отзыв официального оппонента на диссертацию
Костюкова Антона Ивановича
«Исследование фотолюминесценции наночастиц оксида алюминия, полученных
лазерным испарением»,
представленную на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук, специальность 01.04.05 – оптика**

Оксид алюминия (Al_2O_3) является одним из наиболее широко используемых в науке и технике технологических материалов: в оптоэлектронике и лазерной технике, дозиметрии, в качестве абразивного материала и керамики, а также при производстве гетерогенных катализаторов. При этом все больший интерес вызывает использование наноразмерного материала на основе Al_2O_3 , получаемого лазерным испарением: достоинствами этого метода являются чистота и монодисперсность получаемого порошка, возможность управления размером частиц. Актуальной проблемой является разработка высокочувствительных методов контроля структуры частиц, положения в кристаллической решетке, зарядовом состоянии и концентрации собственных и примесных дефектов и других параметров определяющих физические свойства и возможности применения таких порошков. Диссертационная работа А.И. Костюкова посвящена адаптации высокочувствительной фотолюминесцентной спектроскопии к исследованию наноразмерных образцов Al_2O_3 , неактивированных и специально активированных переходными металлами (Cr, Fe, Ti и др.) и РЗЭ (Eu, Tb), полученных при лазерном испарении мишеней излучением непрерывного CO_2 лазера.

Диссертационная работа А.И. Костюкова состоит из введения, пяти глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка публикаций автора по теме диссертации, списка литературы и включает 178 страниц текста, 216 наименований цитированной литературы, 65 рисунков и 18 таблиц.

Во **Введении** обоснованы актуальность темы диссертации и выбор объектов исследования, сформулирована цель диссертационной работы, определены основные подходы к решению поставленных задач для достижения цели.

Первая глава диссертации А.И. Костюкова посвящена анализу литературных данных по основным физико-химическим характеристикам Al_2O_3 с акцентом на структурные свойства многочисленных фаз Al_2O_3 . Представлено краткое описание методов синтеза наноразмерных порошков Al_2O_3 , особое внимание уделяется лазерным методам. Подробно рассмотрены принципы ФЛ спектроскопии с перспективой применения для изучения люминесцентных центров в Al_2O_3 . В частности, рассмотрены

спектроскопические свойства кислородных вакансий в различных зарядовых состояниях и примесных 3d- и 4f-элементов.

Вторая глава посвящена рассмотрению экспериментальной методики получения наноразмерных порошков Al_2O_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 CO_2 -лазера. Представлено описание способа приготовления мишеней для испарения и экспериментальной установки для получения наноматериалов. Описаны физико-химические методы исследований и применяемое оборудование для характеристики свойств полученных наноразмерных порошков. Также представлено описание методов спектроскопических исследований образцов, таких как ИК, РС, ЭСДО и ФЛ. Более детально описываются экспериментальные установки для исследованию люминесцентных свойств (спектров излучение, возбуждения, затухания ФЛ). Дается подробное описание спектрального комплекса открытой архитектуры УФ — видимого диапазона, модернизированного для решения диссертационных задач.

В **Третьей главе** приведены результаты по комплексному исследованию свойств нелегированных порошков Al_2O_3 с размерами частиц от единиц до десятков нанометров, полученных лазерным испарением мишеней из Al_2O_3 . В разделе **3.1** подробно описываются исследования физико-химических свойств наноразмерных образцов методами РФЛА, РФЭС, ПЭМВР, РФА, ТГА и ИК-спектроскопии. В разделе **3.2** представлены результаты по ФЛ выявлению примесей 3d-элементов в однофазных образцах – порошке $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и мишени $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Раздел **3.3** диссертации посвящён исследованию центров люминесценции в наноразмерных образцах: примесных 3d-элементов и собственных дефектов в виде кислородных вакансий в различных зарядовых состояниях. Рассмотрена возможность применения примесных ионов Cr^{3+} в качестве структурно-чувствительного зонда при исследовании локальной структуры образцов с размерами частиц в диапазоне от 6 до 21 нм. Анализ спектров Cr^{3+} в Al_2O_3 выполнен с использованием теории кристаллического поля. Делаются выводы о влиянии размера частиц на спектроскопические характеристики примесных и собственных дефектов.

Четвертая глава преимущественно посвящена исследованию зарядовых состояний хрома в наноразмерных образцах $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$, полученных лазерным испарением. Изучено влияние размеров частиц, концентрации хрома и состава атмосферы при испарении на формирование различных зарядовых состояний хрома. 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 Al_2O_3 , легированных

европием с различными концентрациями. Используя ФЛ спектроскопию, выявлены ионы Eu^{2+} и Eu^{3+} . Определено влияние размеров частиц и атмосферы при испарении на формирование зарядовых состояний европия. Проведено сравнение люминесцентных свойств ионов Eu^{3+} в полиморфных модификациях γ -, η -, θ -, α - Al_2O_3 и наноразмерных образцах Al_2O_3 . В разделе 5.2 описаны результаты по исследованию ФЛ ионов Tb^{3+} в наночастицах Al_2O_3 .

В **Заключении** диссертационной работы А.И. Костюкова изложены основные результаты работы и выводы, объясняющие особенности свойств наночастиц оксида алюминия, полученных лазерным испарением и легированных 3d- и 4f- элементами, в зависимости от атмосферы испарения, от размеров частиц.

Научная новизна и практическая значимость работы не вызывают сомнения и заключаются в получении следующих основных результатов:

1. оптическими методами в наноразмерных порошках Al_2O_3 и $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$, полученных лазерным испарением с размерами частиц от единиц до десятков нанометров были выявлены кислородные вакансии в виде одиночных F-центров и их пар F_2 , ионы хрома в состояниях Cr^{3+} и Cr^{6+} ;
2. впервые экспериментально показано возможность управления размером наночастиц $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и формированием Cr^{3+} и Cr^{6+} путем изменения давления и состава атмосферы в испарительной камере;
3. продемонстрировано использование ионов Cr в качестве люминесцентного структурно-чувствительного зонда, позволяющего получать детальную информацию о фазе Al_2O_3 , концентрации, валентном состоянии, месте локализации и симметрии примеси, а также силе кристаллического поля в нанопорошках Al_2O_3 даже при естественной концентрации примеси ($\sim 10^{-4}$ масс.%);
4. методом Cr^{3+} -зонда в наноразмерных образцах Al_2O_3 с доминирующими фазами θ -, $(\gamma+\delta)$ - показано присутствие также α -фазы Al_2O_3 , не детектируемой методами РФА и ПЭМВР.
5. продемонстрировано использование ионов РЗЭ Eu, Tb в качестве люминесцентных зондов в полиморфных модификациях γ -, η -, θ -, α - Al_2O_3 , синтезированных золь-гель методом, и в наноразмерных порошках Al_2O_3 , полученных лазерным испарением,
6. Показаны преимущества нанопорошков Al_2O_3 , полученных лазерным испарением, по сравнению с аналогами, полученными другими методами (например, золь-гель методом) в качестве катализатора дегидрирования парафинов.

7. Полученные в диссертации результаты позволят разработать научные основы для получения самых различных наноматериалов с заданными свойствами для лазерных систем, люминофоров и др. приложений.

Основные результаты диссертационного исследования изложены в 3 рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, и неоднократно докладывались на международных конференциях. При выполнении работы выполнен большой объем исследований, использована большая группа современных физических и физико-химических методов, результаты являются оригинальными и они интерпретированы на высоком уровне, с учетом современных представлений, выводы не вызывают сомнений.

Тем не менее, имеются следующие замечания по диссертации А.И. Костюкова:

1. На стр. 31 упоминается "фононный" лазер со ссылкой на А.А.Каминского [73]. Имеется в виду, по-видимому, вибронный лазер, т.е.- твердотельный лазер на основе кристаллов с допирующими ионами с сильным электрон-фононным взаимодействием. К таким относятся лазеры на $Ti^{3+}:Al_2O_3$, $Cr^{3+}:LiSAF$ и $Cr^{3+}:LiCAF$, $Cr^{3+}:BeAl_2O_4$ (александрит) и некоторые другие лазеры с возможностью перестройки в широкой полосе колебательных повторений.
2. На стр.114 и в некоторых других местах одновременно с терминами фотолюминесценция (ФЛ) и свечение используется термин "эмиссия" смысл которого в данном случае непонятен.
3. Не указано, как и с какой точностью определялся средний размер частиц в порошке. В связи с этим вызывает сомнение фраза на стр.132: " Результаты, приведенные в Таблице 15, демонстрируют, что при переходе от образца с средним размером нанокристаллов ~16 нм к аналогичному образцу с размерами наночастиц ~15 нм происходит увеличение выхода изобутилена в 1.6 раза."
4. В работе большинство измерений проведено на спектрометре Cary Eclipse при ширине щели 2.5 или 5 нм, что недостаточно при работе с РЗЭ. Следовало бы шире использовать описанный в работе спектральный комплекс открытой архитектуры, где допустимое разрешение до 0.01 нм (раздел 2.4).
5. В рецензируемой работе все спектроскопические исследования проведены при комнатной температуре. В современной практике спектроскопические исследования с переходными и РЗЭ ионами выполняются обычно при низкой температуре (хотя бы при 77 К - температуре жидкого азота). Это позволяет повысить разрешение и чувствительность, надежность результатов.

Отмеченные замечания не влияют на общую положительную оценку работы и носят рекомендательный характер.

Автореферат полностью отражает основное содержание диссертации.

Считаю, что представленная диссертация соответствует требованиям ВАК Российской Федерации, и её автор, Костюков Антон Иванович, заслуживает присуждения учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05 – оптика.

Отзыв составил:

Доктор физико-математических наук,
специальность 01.04.07 – физика-конденсированного состояния
ведущий научный сотрудник
лаборатории литосферной мантии и алмазных месторождений
Федерального государственного учреждения науки
Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева
Сибирского отделения Российской академии наук (ИГМ СО РАН)

А.П. Елисеев

Почтовый адрес:

630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Коптюга, 3, ИГМ СО РАН
тел. +7(383) 373-05-26,
электронный адрес: eliseev@igm.nsc.ru, eliseev.ap@mail.ru

Подпись А.П. Елисеева заверяю

Учёный секретарь ИГМ СО РАН
К.Г.-М.Н.



Д. А. Самданов