

УТВЕРЖДАЮ

Врио проректора по научной и
инновационной деятельности
Федерального государственного
автономного образовательного учреждения
высшего образования
"Национальный исследовательский
Томский государственный университет"
профессор, д.ф.-м.н.

И.В.
" 15 " 03



ОТЗЫВ

ведущей организации Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» о диссертации Костюкова Антона Ивановича «Исследование фотолюминесценции наночастиц оксида алюминия, полученных лазерным испарением», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05 – Оптика

Диссертационная работа Костюкова А. И. направлена на решение одной из задач современной фотофизики и фотохимии наноразмерных порошков – исследованию оптических свойств наноразмерных образцов на основе широко используемого технологического материала – оксида алюминия (Al_2O_3) с примесями ионов Cr, Eu и Tb.

Актуальность. Несмотря на значительные достижения в области изучения и применения наноразмерных материалов различной природы, при исследовании локальной структуры крупнокристаллических и наноразмерных материалов можно выделить в качестве перспективного метод флуоресцентной спектроскопии с использованием структурно-чувствительных ионных зондов. Актуальной задачей при использовании флуоресцентного метода является подбор иона-зонда, в качестве

перспективными кандидатами на роль зонда в силу своего электронного строения являются ионы европия и тербия, а среди 3d-элементов – ионы хрома. Однако, в большинстве работ, посвященных исследованию оптических свойств наночастиц Al_2O_3 и Al_2O_3 с примесями этих элементов, изучались наночастицы с размерами, превышающими десятки нанометров. В то же время, в литературе интенсивно обсуждается вопрос о влиянии размера наночастиц на структурно-чувствительные свойства. Вместе с тем, исследования влияния размеров наночастиц на их структурные и люминесцентные свойства в литературе отражены недостаточно полно. Более того, чрезвычайно важно понять влияние размеров наночастиц, особенно с размерами порядка нескольких нанометров, на их каталитические свойства, что актуально для разработки новых химических технологий. Таким образом, поставленная в диссертации задача комплексного исследования фотолюминесцентных свойств наночастиц на основе Al_2O_3 , $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Eu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Tb}/\text{Al}_2\text{O}_3$, полученных методом лазерного испарения, в широком диапазоне их размеров имеет важное фундаментальное и практическое значение, что и обосновывает актуальность темы диссертационной работы.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения, списка использованных источников, включающего 216 источников. Общий объем диссертации составляет 178 страниц, включая 65 рисунков, 18 таблиц и библиографический список из 216 наименований.

Во введении обоснована актуальность темы исследования, раскрыта новизна работы и ее практическая значимость, а также сформулированы цель и задачи исследования, положения, выносимые на защиту, определена научная и практическая значимость работы.

В первой главе приведен достаточно полный обзор литературы по теме диссертации. В результате, обоснован выбор исследуемых объектов, метода флуоресцентной спектроскопии. Изложены методы лазерного испарения и конденсации оксидных материалов. Сделан вывод о том, что лазерные методы синтеза с использованием непрерывного CO_2 -лазера умеренной мощности до 100 Вт позволяют получать наночастицы Al_2O_3 в широком диапазоне размеров частиц от единиц до десятков нанометров. При этом можно получать наночастицы как в

номинально чистом состоянии, так и легированные примесями с различными концентрациями.

Вторая глава посвящена описанию методов исследования, используемой техники и методикам проводимых экспериментов, включая методики приготовления мишеней для лазерного испарения и спектроскопических исследований, а также рентгеноспектральный флуоресцентный метод для элементного химического анализа образцов.

В третьей главе изложены результаты экспериментальных исследований образцов наноразмерных порошков Al_2O_3 с различными размерами частиц. Проведённые исследования спектров фотолюминесценции этих порошков показали, что при лазерном возбуждении с $\lambda_{\text{возб.}} = 325$ нм за люминесцентные свойства наноразмерных образцов Al_2O_3 наряду с примесями 3d-элементов отвечают кислородные вакансии преимущественно в виде F- и F2-центров. Была обнаружена близость энергетического расположения F- и F2 – центров в наноразмерном и крупнокристаллическом $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, что свидетельствует о независимости положений электронных уровней энергии вакансий кислорода в Al_2O_3 от фазового состава, морфологии и размеров наночастиц.

В четвертой главе описаны свойства наноразмерных порошков $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ с различным размером частиц и концентрацией ионов Cr в них. На основе проведенных исследований сделан вывод о том, что каталитические характеристики системы $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ обеспечиваются преимущественно ионами Cr^{3+} , предположительно расположенными на приповерхностных границах наночастиц Al_2O_3 . Показано, что каталитические свойства образцов на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученных лазерным испарением, имеют высокие характеристики и, таким образом, системы $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ являются перспективными для катализа в целом.

В пятой главе исследованы фотолюминесцентные свойства наноразмерных порошков, легированных 4f элементами ($\text{Eu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Tb}/\text{Al}_2\text{O}_3$), также в зависимости о размера наночастиц и концентрации в них ионов европия и тербия. Показана возможность использовать ионы Eu^{3+} в качестве структурно-чувствительных зондов локальной структуры порошков Al_2O_3 с размерами размеров частиц от 6 нм до 21 нм. Исследованы фотолюминесцентные свойства наночастиц $\text{Tb}/\text{Al}_2\text{O}_3$ со средним размером 6 нм.

В заключении сформулированы основные результаты и выводы.

Научная новизна полученных результатов. К числу наиболее значимых новых научных результатов работы можно отнести:

- Результаты исследования локальной структуры Al_2O_3 , полученного лазерным испарением, с размерами частиц в диапазоне от единиц до десятков нанометров, показавшие возможность использовать люминесцентный структурно-чувствительный Cr^{3+} -зонд, даже в его естественной концентрации.
- Установленные зависимости размера наночастиц $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и состава атмосферы в испарительной камере на формирование Cr^{3+} и Cr^{6+} и их оптические свойства.
- Выявлены методом флуоресцентной спектроскопии заряженные вакансии кислорода в виде F-центров и агрегатов в виде F2-центров в Al_2O_3 , полученного лазерным испарением, и показано, что в наночастицах Al_2O_3 электронная структура вакансий кислорода не зависит от метода синтеза, размеров нанокристаллитов и фазового состава Al_2O_3 .

Научная значимость и практическая ценность результатов. Среди основных результатов, имеющих большое фундаментальное и прикладное значение следует отметить следующие.

Полученные в ходе выполнения диссертации данные по фотолюминесцентному исследованию наноразмерных порошков оксида алюминия в широком диапазоне размеров частиц являются существенным вкладом в развитие фундаментальных основ оптики наноразмерных материалов. В результате проведенных исследований появилось понимание, как можно использовать порошки оксида алюминия в качестве катализаторов дегидрирования парафинов. Полученные в диссертации результаты позволят разработать технологию получения широкого класса оксидных материалов с заданными и оптимизированными оптическими свойствами для оптической нанокерамики, для лазерных систем и люминофоров с высоким квантовым выходом.

Достоверность результатов исследования следует из корректного использования предварительно апробированных методик исследования с использованием современного оборудования и подтверждается воспроизводимостью полученных данных в пределах установленных погрешностей. Также результаты не противоречат

данным других опубликованных исследований, ссылки на которые приведены в работе.

Материал работы достаточно четко представлен, имеет логичную структуру. Диссертация прошла апробацию в форме выступлений на 4 всероссийских и международных конференциях. По теме диссертации опубликованы 3 печатные работы в журналах, рекомендованных ВАК.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации. Полученные в диссертации результаты рекомендуются к использованию в научных исследованиях и прикладных разработках в Институте катализа СО РАН, Томском государственном университете, Московском государственном университете, Институте физики полупроводников СО РАН и других профильных исследовательских и образовательных организациях.

Замечания по диссертационной работе.

1. В работе отмечается возрастание эффективности исследуемых наночастиц как катализаторов при размерах меньше 10 нм. Однако отсутствует физическое объяснение этого эффекта.
2. Недостаточно полно обсуждается механизм образования наночастиц и их структурных особенностей при лазерном испарении.
3. Желательно было бы обсудить особенности диэлектрических и магнитных свойств исследуемых наночастиц, которые могут появиться при лазерном испарении.
4. К сожалению, нет сравнения используемого флуоресцентного метода с другими оптическими методами, например, с ЯМР и ЭПР.
5. Для редкоземельных атомов возрастает спин-орбитальное взаимодействие, ведущее к нарушению нормальной связи, используемой в работе. Поэтому следовало бы указать возможные погрешности отклонения от нормального типа связи.
6. Следует дать пояснения к обозначению в главе 5 переходов типа ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J > 1$). Для излучательных переходов в электродипольном приближении правила отбора $\Delta J = 0, \pm 1$. Какова природа переходов с $\Delta J > 1$, за которые могут быть, например, ответственны мультипольные моменты или индуцированные моменты, включая индуцированный кристаллическим полем дипольный момент? В диссертации, к сожалению, это не обсуждается.

Перечисленные замечания не носят принципиального характера и не снижают общую оценку уровня проведенного исследования и значимости работы в целом.

Заключение. Диссертация Костюкова Антона Ивановича «Исследование фотолюминесценции наночастиц оксида алюминия, полученных лазерным испарением» представляет собой законченное целостное исследование, внесшее существенный вклад в развитие современных оптических методов изучения структурных особенностей наносистем, и соответствует специальности 01.04.05 – оптика.

По своей актуальности, научно-методическому уровню, новизне полученных результатов и практической значимости диссертация Костюкова Антона Ивановича полностью соответствует требованиям «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением правительства РФ от 24 сентября 2013 года №842, предъявляемым к диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05 – Оптика.

Диссертационная работа Костюкова А. И. обсуждена, и отзыв на нее заслушан и утвержден на совместном заседании кафедры оптики и спектроскопии физического факультета ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский государственный университет» и отдела фотоники Сибирского физико-технического института от 12 марта 2019 г. (протокол № 2/19).

Заведующий кафедрой оптики и спектроскопии
физического факультета Федерального
государственного автономного образовательного
учреждения высшего образования "Национальный
исследовательский Томский государственный
университет" доктор физико-математических наук,
доцент, специальность 01.04.05 «Оптика»,
Российская Федерация, 634050, г. Томск,
пр. Ленина, 36.
Тел. +7(3822)529640
E-mail: vnch@phys.tsu.ru


Черепанов Виктор Николаевич

