

ОТЗЫВ

Официального оппонента
на диссертационную работу Кирыкова Арсения Николаевича «ДЕФЕКТНАЯ
СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОННО-ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОЗРАЧНОЙ
НАНОКЕРАМИКИ АЛЮМОМАГНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ»
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук по специальности
01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Актуальность темы

Алюмомагниева шпинель является перспективным оптическим материалом и матрицей для легирования примесными элементами, в частности, *d*-металлами, демонстрируя свойства люминофора в видимом, УФ и ИК спектральных диапазонах. Высокая радиационная стойкость обеспечивает возможность применения таких люминофоров в ядерной отрасли. Стабильность матрицы при высокоэнергетическом воздействии обуславливается процессами дефектообразования, их аккумуляций, что в конечном итоге приводит к деградации материала. Изучение механизмов дефектообразования при радиационной стимуляции представляется важной и актуальной задачей. В работе изучается нанокерамика $MgAl_2O_4$. В наносостоянии развитая поверхность обеспечивает дополнительную дефектность на границах зерен, что позволяет получать схожие с ионизирующим воздействием эффекты в формировании и эволюции дефектов.

Настоящее исследование нацелено на изучение структуры анти-сайт дефектов в нанокерамике шпинели с помощью маркеров, таких как анти-сайт дефект Mn^{2+} и Cu^{2+} .

Структура и основное содержание работы

Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения и списка цитированной литературы из 240 наименований. Общий объем диссертационной работы составляет 150 страниц, в том числе 57 рисунков и 14 таблиц.

Первая глава содержит литературный обзор и постановку задачи исследования, вторая глава посвящена материалам и методикам исследования. Последующие три главы освещают структуру и морфологию оптических нанокерамик шпинели, их электронно-оптических и парамагнитных свойств, механизмы формирования дефектов в матрице наношпинели, экситонные состояния. Последняя шестая глава показывает возможность модификации прозрачных керамик шпинели в результате ионно-лучевого синтеза плазмонных наноструктур в приповерхностном слое. В заключении изложены выводы проведенного исследования.

Анализ защищаемых положений

В работе представлены пять защищаемых положений.

Первое защищаемое положение связывает зависимость кристаллографических параметров решетки и эффекта катионного перемешивания. Дана интерпретация причин оптической прозрачности нанокерамик как совокупности структурно-морфологических особенностей, таких как сверхплотная упаковка кристаллитов, узкое распределение их по размерам, устойчивостью к трещинообразованию.

Второе защищаемое положение связывает изменение фундаментальных спектроскопических характеристик примесных Mn^{2+} ионов в разных структурных позициях в решетке шпинели с формированием анти-сайт дефектов, обладающих разной зарядовой компенсацией.

Третье защищаемое положение трактует изменение спектроскопических характеристик собственных F^+ – центров, а также примесных Cr^{3+} центров как следствие «эффекта сжатия» решетки.

Четвертое защищаемое положение связывает формирование УФ полосы люминесценции в алюмомагниево-шпинели со свечением триплетных экситонов, связанных на анти-сайт дефектах.

Пятое защищаемое положение интерпретирует формирование плазмонных наночастиц меди в результате импульсной ионной имплантации как

присоединение положительного иона меди к нейтральному кластеру и пассивацию такого агломерата электроном, через захват электрона на поверхностной ловушке. Дан анализ предложенной модели, свидетельствующий о принципиальной возможности управления размером плазмонных наноструктур в процессе синтеза посредством ионной имплантации.

Новизна полученных результатов

Все выносимые на защиту положения, по существу, являются новыми в научном отношении.

Особо следует отметить, что синтез и аттестация оптически-прозрачных нанокерамик шпинели легированных ионом активатором (Mn) выполнен впервые. Все полученные результаты также являются оригинальными и характеризуются научной новизной.

Обоснованность и достоверность результатов работы не вызывает сомнений. Она обеспечивается использованием аттестованных образцов (аттестация выполнена методами РФА, ЭПР, РФЭС, Рамановской спектроскопией, СЭМ), экспериментальных установок с прецизионной точностью измерения, воспроизводимостью результатов, внутренней непротиворечивостью работы и согласием с известными литературными данными.

Основные результаты диссертации достаточно полно представлены в научной печати в виде 20 научных публикаций, включая 8 статей в журналах, индексируемых в международных базах данных WoS, Scopus и входящих в перечень ВАК. Оппонент подтверждает точность приведенных в диссертации ссылок на работы автора.

Работа прошла достаточную апробацию, ее результаты доложены на 21 представительной российской и международной научной конференции (по теме диссертации опубликовано 12 тезисов, представленных автором с соавторами докладов).

Автореферат адекватно отражает содержание диссертации.

Практическая ценность работы

Результаты работы обладают явно выраженной практической значимостью, подтверждаемой разработкой нового метода получения радиационно-стойкой оптической нанокерамики алюмомагниево-шпинели, легированной примесным марганцем.

Замечания по работе

Диссертационная работа, на мой взгляд, свободна от каких-либо существенных недоработок. Основные вопросы и замечания относятся к главе 6, посвященной импульсной имплантации ионов меди в поверхностные слои монокристалла $MgAl_2O_4$ и изучение этих слоев методами КР-и ЭПР-спектроскопии, а также РФЭС:

1. Почему при моделировании профиля имплантации ионов меди в $MgAl_2O_4$ не рассматривалась вероятность конкурирующего процесса распыления поверхностных слоев двойного оксида тяжелыми ионами меди? Не следует ли ожидать аморфизацию структуры верхних слоев вплоть до распада шпинели на индивидуальные оксиды под воздействием ионного пучка меди?

2. Фотоэлектронные спектры $Cu2p$ -меди не в полной мере согласуются с предложенной моделью формирования частиц ядро/оболочка в приповерхностном слое $MgAl_2O_4$. Из представленных спектров скорее следует локализация меди в металлическом состоянии на поверхности кристалла. Полагаю, что модель требует доработки, в частности, модель может допускать присутствие частиц меди как на поверхности, так и под поверхностью.

3. При анализе степени окисления меди полезно использовать α -параметр, включающий в себя энергию связи $Cu2p_{3/2}$ уровня и кинетическую энергию Оже-полосы $Cu(LMM)$.

4. Интерпретация спектров $O1s$ -кислорода выполнена некорректно. Удивляет попытка сопоставления $O1s$ -спектра кислорода шпинели $MgAl_2O_4$ с аналогичным спектром от TiO_x ($x=1.5$), принятым за эталон. Это принципиально

разные соединения, причем оксид Ti_2O_3 на поверхности окислен до TiO_2 и спектр O1s-кислорода отражает эти два оксида.

5. Не согласен с интерпретацией спектра валентной полосы шпинели $MgAl_2O_4$ обработки высокоэнергетичными ионами меди (рис. 6.8). О какой гибридизации идет речь и можно ли разлагать спектр ВП на Войгт-полосы в принципе?

Представленное замечание ни к какой мере не ставит под сомнение высокую оценку диссертационной работы. Логика изложения материала работы соответствует поставленным целям.

Содержание диссертации полностью соответствует специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния, а также п.1 «Теоретическое и экспериментальное изучение физической природы свойств металлов и их сплавов, ... как в твердом, так и в аморфном состоянии в зависимости от их химического, изотопного состава, температуры и давления» и п.3 «Изучение экспериментального состояния конденсированных веществ, ..., фазовых переходов в них и их фазовые диаграммы состояния» паспорта специальности 01.04.07, а также критериям, которым должна отвечать диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, установленным п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней УрФУ». На использованные в диссертации результаты других авторов, в том числе, полученные при проведении совместных исследований, диссертантом, в работе даны соответствующие ссылки. Личный вклад автора в диссертационную работу у оппонента не вызывает сомнений. Автореферат соответствует содержанию и основным научным положениям работы.

Диссертация А.Н. Кирякова «Дефектная структура и электронно-оптические свойства прозрачной нанокерамики алюмомагниевого шпинели» является законченной научно-квалификационной работой, содержащей новые результаты, хорошо известные научной общественности.

Считаю, что автор диссертации Арсений Николаевич Киряков заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Даю согласие на обработку персональных данных.

Официальный оппонент, директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, доктор химических наук по специальности 02.00.21 – Химия твердого тела, старший научный сотрудник.

4 февраля 2021



Кузнецов Михаил Владимирович

Подпись Кузнецова М.В. заверяю: Ученый секретарь, кандидат химических наук

Богданова Е.А.

Контактная информация: 620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91, тел: 362-3356, E-mail: kuznetsov@ihim.uran.ru.