

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

### **Актуальность темы**

Разработка методов получения и синтеза оптических керамик, способных хотя бы в какой-то мере заменить дорогостоящие монокристаллические материалы, применяемые в оптических устройствах, таких как лазеры, фото активные элементы диодов, сенсоры, несомненно, являются актуальными. Диссертационная работа А.Н. Кирякова, направленная на решении указанной задачи, содержит кроме того исследование электронно-оптических свойств и процессов дефектообразования синтезированных нанокерамик алюмо-магниево-шпинели, а также возможности их модификации. Обсуждаемая работа также актуальна в виду перспектив использования оптических нанокерамик на основе шпинели в качестве матрицы твердотельных лазеров как видимого, так и ИК диапазона. До настоящего времени не было проведено систематического исследования проблем, связанных с влиянием размеров частиц керамики как на собственные, так и примесные типы дефектов. Оставались неясными механизмы дефектообразования в шпинели, а также спектроскопические особенности собственных анионных, примесных и анти-сайт дефектов в нано шпинели.

### **Структура и основное содержание работы**

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

Во введении показана актуальность темы диссертации, сформулированы цели работы, приведены защищаемые положения, показана новизна и практическая значимость.

Первая глава носит обзорный характер. В ней приводится известная из литературных источников информация об объекте исследования.

Во второй главе приводится описание использованных методов синтеза и исследования оптически-прозрачных нанокерамик и их характеристики. Изложены особенности методов измерения электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), а также спектрально-люминесцентных свойств.

Третья глава посвящена описанию кристаллографической и фононной структуры, а также морфологии оптических нанокерамик алюмо-магниево-шпинели, полученных при разных давлениях синтеза и легирующих добавках. Приведены результаты исследования

полученных нанокерамик методами рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии и рамановской спектроскопии.

Четвертая глава посвящена исследованию зависимостей спектров электронного парамагнитного резонанса от режима синтеза. Изучена сверхтонкая структура спектра ЭПР примесного  $Mn^{2+}$  иона.

В пятой главе приведены результаты исследований оптических свойств нанокерамик алюмомагниевого шпинели. Показано влияние эффекта сжатия решетки в наносостоянии на фундаментальные характеристики собственных и примесных оптически-активных центров.

В шестой главе проведена модификация керамической матрицы шпинели имплантацией ионами  $Cu^{2+}$ . Обсуждается модель формирования металлических наночастиц меди в приповерхностном слое керамики, в результате ионной имплантации медью получены плазмонные наноструктуры.

В заключении сформулированы основные результаты и выводы диссертационной работы.

### **Оригинальность полученных результатов**

1. Установлено, что степень оптической прозрачности нанокерамики в УФ и видимом диапазоне спектра определяется не только режимом синтеза, стехиометрией, присутствием примесей и технологических дефектов, существенную роль оказывают формируемые в катионной подрешетке анти-сайт дефекты.

2. Обнаружено, что в условиях термобарического синтеза нанокерамики имеет место нетрадиционное формирование  $F^+$  центров с аномальными значениями силы осциллятора. Данный эффект (высокие температуры и давления) аналогичен экстремальному состоянию системы в локальных областях термических пиков под воздействием импульсных пучков ускоренных частиц.

3. В оптической нанокерамике шпинели впервые обнаружена и интерпретирована полоса люминесценции экситонов, связанных на анти-сайт дефектах ( $Al^{3+}|_{Mg^{2+}}$ ,  $Mg^{2+}|_{Al^{3+}}$ ).

4. Предложена оригинальная модель ионно-индуцированного формирования плазмонных наночастиц металлической меди.

5. Зарегистрирован эффект поверхностного плазмонного резонанса на границе «наночастица-керамическая матрица». Исследованы спектральные свойства синтезированных медных наночастиц.

6. Впервые в прозрачной нанокерамике, легированной медью, обнаружен эффект гигантского усиления колебательных мод, обусловленный поглощением энергии электромагнитного излучения вследствие плазмонного резонанса.



**Среди наиболее значимых результатов**, полученных в работе Кирякова А.Н., можно отметить следующие:

- Выполненный термобарический синтез и аттестация оптических нанокерамик из чистых и легированных марганцем нанопорошков шпинели по сути является оригинальной методикой синтеза наноразмерных функциональных материалов.

- Впервые найдено, что в спектре ЭПР нанокерамики шпинели константа сверхтонкой структуры примесного иона  $Mn^{2+}$  имеет аномальное значение, обусловленное ассоциацией ионов марганца с анти-сайт дефектами.

- Впервые в матрице оптической нанокерамики синтезированы плазмонные наночастицы металлической меди. Экспериментально показано, что в процессе имплантации в приповерхностном слое нанокерамики формируются структуры типа «ядро-оболочка».

**Обоснованность и достоверность результатов** подтверждается применением комплекса современных методов исследования, сопоставлением результатов, полученных в разных условиях, сравнением с результатами других авторов. Автором опубликовано 8 статей в журналах, индексируемых в международных базах данных WoS, Scopus и входящих в перечень ВАК, и 20 тезисов докладов на международных и российских конференциях. Оппонент подтверждает точность приведенных в диссертации ссылок на работы автора.

Автореферат и публикации автора полностью отражают полученные в диссертационной работе результаты.

#### **Научная и практическая ценность работы**

Значимость результатов настоящей работы для науки и практики обусловлена тем, что получены и исследованы наноструктурные объекты, представляющие интерес для оптики, электроники и фотоники. Практическая ценность работы обусловлена тем, что была разработана и апробирована методика получения оптически-прозрачных нанокерамик, легированных ионами – активаторами, что имеет перспективы применения при создании дисплеев, оптических устройств, люминофоров. Результаты работы можно рекомендовать для использования в организациях, разрабатывающих новые наноструктурные материалы и ведущие исследования в области оптики и материаловедения, таких как Институт физики твердого тела РАН РФ (Черноголовка, Московская область), ФТИ РАН РФ им. Иоффе (Санкт-Петербург), МГУ им. М.В. Ломоносова (Москва) и др.

#### **По диссертационной работе имеются следующие замечания:**

1. В диссертации имеются противоречивые заключения, например.

На стр. 29 утверждается:

*«Ионы  $Cr^{3+}$  локализируются в октаэдрической позиции. В результате происходит искажение диагонали куба». Возникает вопрос: какого куба?*

Чуть ниже сообщается:

*«Поскольку ионы  $Cr^{3+}$  относятся к конфигурации  $d^3$  с  $^4A_{2g}$  в качестве основного состояния, четырехкратное спиновое вырождение основного состояния снимается последующим малосимметричным полем и расщепляется на два дублера Крамерса. Примесные ионы хрома в низкоразмерной поликристаллической модификации локализируются в искаженной октаэдральной симметрии».*

На стр. 40 говорится:

*«В идеальном кристалле шпинели ионы  $Cr^{3+}$  замещают октаэдрически-координированный ион  $Al^{3+}$ , вследствие чего в электронной  $d$  – оболочке остается неспаренный электрон, проявляющий парамагнитные свойства».*

В действительности октаэдрическая позиция алюминия изначально деформирована вдоль тригональной оси и имеет симметрию  $D_{3d}$ , а ион  $Cr^{3+}$  содержит в  $d$ -оболочке три электрона.

2. Приведение вида спиновых гамильтонианов и их параметров (причем в альтернативных приближениях) на стр. 29-30 считаю неоправданным, поскольку в работе они не используются.

3. На стр. 32 диссертации (рис. 1.5) приведено:

*Изменение катионного перемешивания шпинели от температуры и давления.* Ни в подписи, ни в тексте нет пояснений, чем отличаются приведенные на рисунке пять кривых.

4. На стр. 57 (таблица 3.1) приводятся:

*«Параметры ячейки микро- и нанокерамики, а также исходного нанопорошка. В том числе величины микронапряжений и область когерентного рассеяния».* Хотелось бы знать, каким образом они получены и от каких параметров дифрактограмм зависят.

5. Фразы типа:

*«Дефекты в структурах с различной размерностью» (на стр. 70). «Наличие анионных дефектов в нанокерамике обусловлено низкой размерностью кристаллитов» (на стр. 72)* наводят читателя на мысли о двумерных или одномерных объектах, хотя таковые в работе отсутствуют.

6. Предложение на стр. 75:



*«Помимо широкого сигнала, связанного с особенностями исходного нанопорошка при подведении давления в нанокерамиках формируется дополнительный узкий сигнал» - предполагает наличие высокого давления в резонаторе спектрометра.*

Однако, указанные замечания не носят принципиального характера и не влияют на положительную оценку работы.

Подводя итог, можно сделать вывод, что диссертационная работа Кирякова А.Н. посвящена актуальной теме, содержит ряд новых, важных в научном и практическом плане результатов и представляет собой научно-квалификационную работу, которая соответствует специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния по физико-математическим наукам и требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней УрФУ», предъявляемых к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата наук. Диссертант Киряков Арсений Николаевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Даю согласие на обработку персональных данных.

Официальный оппонент, заведующий лабораторией магнитного резонанса отдела оптоэлектроники и полупроводниковой техники НИИ физики и прикладной математики Института естественных наук и математики Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Уральский Федеральный Университет имени первого президента Б.Н. Ельцина», доктор физико-математических наук по специальности 01.04.07 - Физика конденсированного состояния, старший научный сотрудник, адрес: 620000, г. Екатеринбург, ул. Куйбышева, д. 48, e-mail: Vladimir.Vazhenin@urfu.ru.



Важенин Владимир Александрович

Подпись Важенина В.А. заверяю

