

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

Диссертационная работа Арсения Николаевича Кирякова нацелена на исследование дефектной структуры оптических нанокерамик алюмомагниево-шпинели ($MgAl_2O_4$). Одной из ключевых особенностей этого соединения является формирование дефектов анти-сайт типа, характеризующихся вхождением катиона алюминия ($3+$) в регулярные узлы магния (тетраэдры), и катиона магния ($2+$) в регулярные узлы алюминия (октаэдры). В наносостоянии дефектность матрицы усложняется. Появляются дополнительные дефекты, обусловленные вкладом поверхности нанозерен. Таким образом, в наносостоянии можно ожидать избыточную дефектность типа анти-сайт, а также повышенное влияние таких дефектов как на примесные, так и собственные оптически-активные центры.

Сложная катионная подрешетка позволяет легировать шпинели ионами $3d$ элементов, добиваясь оптического отклика в широком спектральном диапазоне. Как известно, ионы группы железа крайне чувствительны к окружающему их кристаллическому полю. В этой связи, локализация примесных ионов в нормальных структурных позициях, а также анти-сайт позициях позволяет модифицировать спектральные характеристики такого материала в широком диапазоне. Таким образом, детальное исследование дефектной структуры с анализом электронно-оптических свойств

нанокерамик алюмомагниевого шпинели представляется актуальной задачей физики твердого тела.

Структура и основное содержание работы

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

Во введении показана актуальность темы диссертации. сформулирована цель работы, заключающаяся в комплексном исследовании структурно-морфологических особенностей, закономерностей и механизмов дефектообразования, электронно-оптических свойств прозрачных нанокерамик $MgAl_2O_4$. Приведены пять защищаемых положений, представляющих основные научные результаты по синтезированным оптически-прозрачным нанокерамикам шпинели, показана новизна, практическая значимость, отмечен личный вклад автора и описана апробация представленных экспериментальных результатов.

В первой главе представлен литературный обзор по синтезу оптически-прозрачных керамик, приведен анализ электронных и фононных свойств матрицы шпинели. Выполнен поиск и систематизация литературных данных касательно электронно-оптических характеристик собственных и примесных дефектов шпинели. Кроме этого освещен вопрос влияния корпускулярного воздействия на матрицу шпинели.

Во второй главе приводится описание синтеза оптически-прозрачных нанокерамик, их исследования с использованием методов ЭПР и оптической спектроскопии.

В третьей главе «Структурно-морфологические особенности прозрачной нанокерамики $MgAl_2O_4$, синтезированной в термобарических условиях» представлены экспериментальные результаты анализа морфологии, фононных свойств, а также кристаллографических особенностей синтезированных нанокерамик. Даны корректные сравнения с известными аналогами типа микрокерамики и монокристалла $MgAl_2O_4$.

В четвертой главе «Парамагнитные свойства нанокерамики $MgAl_2O_4$ » приводится детальное исследование сигналов электронного парамагнитного резонанса. Изучена сверхтонкая структура ЭПР спектра примесного Mn^{2+} иона. Разработан механизм зарядовой компенсации двух типов марганцевых анти-сайт дефектов.

Пятая глава «Оптическое поглощение и люминесценция нанокерамики $MgAl_2O_4$ » раскрывает особенности оптических свойств нанокерамик алюмомагниевого шпинели. Продемонстрировано влияние «*эффекта сжатия*» решетки в наносостоянии на фундаментальные характеристики собственных и примесных оптически-активных центров. Показано, что люминесценция в УФ части спектра с энергией 5,2 эВ является свечением связанных на анти-сайт дефектах экситонов.

В шестой главе «Плазмонные наночастицы меди в оптической керамике $MgAl_2O_4$ » рассмотрены вопросы модификации керамической матрицы шпинели ионами меди. Показано, что в результате ионной модификации формируются металлические наночастицы меди, обладающие плазмонными характеристиками. Обсуждается эффект «*гигантского усиления*» Рамановских колебаний слабоокисленной меди, обусловленный формированием структур типа «ядро-оболочка».

В заключении формулируются основные результаты и выводы диссертационной работы.

Анализ защищаемых положений

К защите представлены пять защищаемых положений.

Первое защищаемое положение

Синтез оптических нанокерамик алюмомагниевого шпинели сопровождается двумя стадиями, на которых либо происходит эффективная компенсация избыточного положительного заряда, либо её нет. Это обусловлено введением примесных центров, а также подведенного давления. Указанное защищаемое положение не противоречит полученным в диссертационной работе результатам, и вытекает из комплексного анализа

экспериментальных результатов ЭПР, оптического поглощения и структурно-чувствительных параметров нанокерамик. Вторая часть защищаемого положения, касающегося зависимости оптической прозрачности нанокерамик от её морфологии и механических характеристик, также не противоречит описанным в работе результатам.

Второе защищаемое положение

Во втором защищаемом положении показано, что одним из индикаторов эффекта катионного перемешивания является микропримесь марганца. Марганец, локализуясь в анти-сайт позициях, ведет к формированию избыточного отрицательного заряда, возможная компенсация которого осуществляется за счет анти-сайт дефекта алюминия. Кроме того, существуют две разновидности марганцевых анти-сайт позиций. Настоящее защищаемое положение сформировано на основании совокупности результатов структурного анализа и сигналов ЭПР и не противоречит экспериментальным результатам.

Третье защищаемое положение

В третьем положении показано, что наносостояние шпинели ведет к проявлению эффекта сжатия. Этим эффектом обусловлены спектроскопические особенности как собственных оптически-активных центров, так и примесных.

Четвертое защищаемое положение

Четвертое защищаемое положение сформировано на основании результатов спектроскопии в рентгеновском и ВУФ диапазонах. В керамиках шпинели УФ люминесценция при комнатной температуре обусловлена свечением триплетных экситонов, связанных на анти-сайт дефектах. В кристаллита малого размера экситоны смещаются в сторону больших энергий (синий сдвиг). Сформулированное защищаемое положение вытекает из полученных экспериментальных данных.

Пятое защищаемое положение

Пятое защищаемое положение сформулировано на основе результатов по анализу структуры, морфологии, а также электронно-оптических свойств

имплантированной медью оптической нанокристаллической керамики шпинели. Обоснован механизм формирования плазмонных наночастиц, а также проведен анализ разработанного механизма.

Новизна полученных результатов

Все выносимые на защиту положения и результаты являются новыми в научном отношении. В настоящем отзыве выделены наиболее значимые результаты:

1. Разработка и апробация новой методики получения нанокерамики. Почему это важно? Существующие методы получения функциональных керамик, как всем известно и что автор диссертационной работы не раз подчеркивает в своем литературном обзоре, опираются на подведение такого количества тепловой энергии, что активируются границы зерен и происходят процессы спекания и собственно формирования керамики. Однако недостатком таких направлений всегда является высокая неоднородность зерен по размерам, и, что самое главное, их рост. Принципиально, такие керамики пропускают свет в результате минимизации эффектов рассеяния за счет роста кристаллитов. Результаты настоящей работы показывают, что возможно добиться оптического пропускания за счет сохранения наноразмерности кристаллитов, снизив влияние основных рассеивающих факторов. Особенно важно подчеркнуть, что наблюдение сигналов ЭПР и внутрицентровых переходов ионов Mn и Cr в спектрах поглощения света и фотолюминесценции является надежным методом выявления структурных искажений оптических нанокерамик алюмомагниевого шпинели.

2. Синтез плазмонных наноструктур в матрице шпинели. Плазмоника на сегодняшний день является одним из наиболее быстроразвивающихся направлений, что обусловлено рядом эффектов, осуществляемых вблизи плазмонных наноструктур. Металлические плазмонные наноструктуры эффективно используются в биосенсорике, квантовых вычислителях, катализаторах и т.д. Разработка методов формирования плазмонных наноструктур в твердотельной матрице тоже имеет свой практический

интерес, особенно для лазерных применений. Результаты по синтезу плазмонных наночастиц в керамике шпинели, представленные в настоящей работе, характеризуются новизной и кроме того большим потенциалом развития.

Обоснованность и достоверность результатов подтверждается применением целого комплекса современных методов исследования. сопоставлением результатов, полученных в разных условиях, сравнением с результатами других авторов. Полученные результаты представляются надежно проверенными и апробированными.

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

Практическая ценность работы

Разработана и апробирована методика синтеза оптически-прозрачных нанокерамик алюмомагниево-шпинели.

Представленные механизмы на разных этапах синтеза нанокерамики позволяют глубже понять суть процессов и явлений, протекающих при термобарическом синтезе шпинели.

Проведен синтез плазмонных наночастиц меди в приповерхностном слое нанокристаллической керамики шпинели. Показана высокая радиационная стойкость исследуемых объектов при ионном воздействии.

Замечания по работе

1. На стр.48 автор приводит закон Бугера -Ламберта об ослаблении интенсивности светового потока и величину "к" называет показателем поглощения. Правильно говорить о коэффициенте поглощения.

На той же стр. в формуле Смакулы- Дестера приводится выражение $(n^2 + 2)$, а должно быть $(n^2 + 2)^2$.

На стр.96 в таблице 5.2 энергия полуширины линии FWHM названа "Гаусс", а надо eV. В автореферате Таблица 1. FWHM указана в eV.

2. Автором был представлен малый участок развертки ЭПР спектров. Вместе с тем, дополнительная информация о структуре ЭПР спектра в более широком интервале магнитного поля была бы полезной в интерпретации результатов оптической спектроскопии.

3. Отсутствуют наглядные подтверждения формы плазмонных наночастиц и глубины на которой они синтезируются.

Заключение

Высказанные замечания не влияют на общую положительную характеристику работы. Анализ приведённых экспериментальных данных подтверждает корректность защищаемых положений. Основные результаты были доложены на всероссийских и международных конференциях, и опубликованы в авторитетных научных журналах. Диссертационная работа актуальна, отличается новизной, содержит фундаментальные и практически значимые результаты.

Диссертационная работа Кирякова Арсения Николаевича является законченным научным исследованием, соответствует п.1 «теоретическое и экспериментальное изучение физической природы свойств металлов и их сплавов, неорганических и органических соединений, диэлектриков и в том числе материалов световодов как в твердом теле, так и в аморфном состоянии в зависимости от их химического, изотопного состава, температуры и давления», п.4 «Теоретическое и экспериментальное исследование воздействия различных видов излучений, высокотемпературной плазмы на природу изменения физических свойств конденсированных веществ» и п.6 «Разработка экспериментальных методов изучения физических свойств и создание физических основ промышленной технологии получения материалов с определенными свойствами» специальности 01.04.07 Физика конденсированного состояния по физико-математическим наукам, а также требованиям п.9 «Положения о

присуждении ученых степеней в УрФУ», предъявляемых к диссертантам на соискание ученой степени кандидата наук, а её автор Кирыков Арсений Николаевич достоин присуждения степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Даю согласие на обработку персональных данных.

Официальный оппонент, главный научный сотрудник лаборатории оптики металлов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук, доктор физико-математических наук по специальности 01.04.07 - Физика конденсированного состояния, старший научный сотрудник, адрес: 620219 г. Екатеринбург, Кировский район, ул. Софьи Ковалевской, д. 18, тел: (343) 378-37-85, e-mail: visokolov@imp.uran.ru.



Соколов Виктор Иванович

Подпись Соколова В.И. заверяю

Ученый секретарь ИФМ УрО РАН

12 февраля 2021г.

