

Отзыв официального оппонента
к.ф.-м.н. Шендрика Романа Юрьевича на диссертацию
Тютрина Александра Александровича «Образование наноразмерных
люминесцирующих сред
под действием плазмы газового разряда», представленную
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук по специальности
1.3.8 – Физика конденсированного состояния

В настоящее время развитие различных областей фотоники позволяет использовать хорошо известные материалы в новых областях. В частности, широкозонные материалы в виде наночастиц или пленок на основе щелочногалогенидных матриц находят разнообразные применения в радиационной дозиметрии, создании оптических изоляторов, в области усилителей для лазеров и при генерации ультракоротких импульсов, в перестраиваемых волоконных лазерах для молекулярной спектроскопии. Это во многом обусловлено наличием в данных матрицах разнообразных центров окраски, образующихся в результате возбуждения электронной подсистемы. Использование плазмы газового разряда для формирования люминесцирующих сред в подобных материалах является одним из самых доступных методов. Несмотря на то, что этот метод использовался с начала XIX века для создания центров окраски в галогенидных минералах (см., например, работы Эдмона Беккереля), он до сих пор остается актуальным, благодаря возможности широкого и гибкого изменения параметров плазмы, что позволяет получать различные центры окраски. Актуальность настоящей работы заключается в том, что данный метод был применен впервые для создания поверхностных центров окраски в тонких пленках фторида лития.

С другой стороны, плазменные методы позволяют не только индуцировать центры окраски в уже синтезированных системах, но и создавать непосредственно наночастицы. Этому посвящена вторая часть работы. Впервые с помощью плазмы газового разряда были созданы наночастицы углерода. Такие наночастицы в настоящее время широко используются в качестве квантовых излучателей, в люминофорах белого света, фотосенсибилизаторах и других областях фотоники. Использование простого и доступного метода для получения углеродных наночастиц является актуальной задачей и обладает высокой степенью новизны.

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка использованной литературы. Во введении приводятся данные об актуальности исследования, целях и задачах, поставленных перед собой автором, апробации работы и личном вкладе соискателя. Также во введении содержатся три защищаемых положения, обоснованию каждого из которых посвящено по одной главе диссертации.

В первой главе приводится литературный обзор по плазменным методам создания центров окраски. В обзоре рассматриваются методы создания плазмы с помощью различного типа разряда. Далее проведен обзор механизмов образования центров люминесценции под воздействием плазмы. В конце главы обосновываются выбранные методы и объекты исследования.

Вторая глава посвящена описанию методики и техники эксперимента. Показано, что для проведения исследований А. А. Тютрин создал две экспериментальные установки для генерации плазмы газового разряда. Первая установка предназначена для создания люминесцирующих центров в кристаллах фторида лития. Вторая установка используется для синтеза углеродных наночастиц. Также значительное внимание в данной главе уделяется описанию конфокального микроскопа и спектрометра, которые использовались для исследования люминесценции наведенных центров и наночастиц.

В третьей главе обсуждаются проблемы формирования центров окраски в кристаллах фторида лития под действием плазмы тлеющего разряда. Значительная часть главы посвящена обзору литературы. В частности, обсуждается структура центров окраски, механизмов релаксации возбуждений и историческому обзору исследований механизмов дефектообразования в матрицах щелочногалоидных кристаллов. При этом основное внимание уделяется достаточно ранним работам, некоторые из которых были опубликованы почти сто лет назад. Такой исторический экскурс несомненно представляет методическую ценность для начинающих исследователей центров окраски в щелочногалоидных кристаллах. Также в данной главе приводятся основные физико-химические характеристики фторида лития. Ближе к концу главы А. А. Тютрин приводит результаты своих исследований по формированию поверхностных центров окраски в кристаллах фторида лития. Приводятся спектры свечения двух пластинок LiF (один спектр для каждой из сторон образца), подвергнутых воздействию излучения различных областей тлеющего разряда, кинетика люминесценции этих центров. Для понимания механизмов дефектообразования необходимо установить аксиальное распределение интенсивности ВУФ излучения в установке с тлеющим зарядом. Для этого А. А. Тютрин предложил оригинальную методику с использованием термолюминофора $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$, который чувствителен к излучению с длиной волны короче 130 нм. Данный люминофор был вначале синтезирован автором, и в дальнейшем использован для измерений. В результате установлено, что тлеющий разряд в воздухе излучает в ВУФ области практически на всей протяженности с разной интенсивностью. Также в главе делается заключение, что также можно заключить, что приэлектродные области разряда подходят для эффективного окрашивания широкозонных кристаллов в диапазоне давлений 50 – 530 Па.

В четвертой главе проводилось исследование формирования поверхностных центров окраски в кристаллах LiF под действием низкоэнергетических электронных пучков. Методом Монте-Карло проводилось моделирование глубины проникновения электронов в кристалл. Далее исследовались спектрально-кинетические характеристики наведенных центров окраски. Установлено, что спектрально-кинетические характеристики люминесценции агрегатных F_2 и F_3^+ центров окраски, сформированных в приповерхностном слое кристаллов фторида лития, облучением электронами с энергиями ≤ 100 эВ, проникающими на глубину менее 1 нм, аналогичны соответствующим характеристикам тех же центров, находящихся в объеме кристалла.

Пятая глава описывает результаты синтеза и исследования углеродных наночастиц, полученных микроплазменным методом. Целью данной части диссертационной работы являлось формирование биосовместимых и экологичных люминесцентных углеродных наночастиц микроплазменным методом при атмосферном давлении, изучение спектрально-кинетических характеристик и выявление механизмов их фотолюминесценции. Приводятся спектры фотолюминесценции и кривые затухания люминесценции растворов с углеродными наночастицами с разным временем плазменной обработки. Рассчитывается распределение по размерам полученных наночастиц из спектров оптического поглощения. Также обсуждается природа люминесценции наночастиц. Установлено, что кратковременная компонента в кривой затухания люминесценции связана с переходами в $\text{C}=\text{O}$ функциональной группе на поверхности углеродных наночастиц.

В заключении диссертации приводятся основные выводы, полученные в предыдущих главах. Список использованной литературы состоит из 176 источников и включает в себя как зарубежные, так и отечественные работы.

Диссертационная работа выполнена на высоком уровне и все приведенные результаты опубликованы в рецензируемых российских и международных авторитетных журналах, однако несмотря на это к работе есть некоторые замечания:

- 1) Значительную долю работы, более половины ее объема, занимает обзор литературы. Автор упоминает достаточно давние работы по исследованию механизмов образования дефектов в щелочногалоидных кристаллах, однако сведений из современных работ А. Ч. Луцика, А. Попова и др. практически не приводится. Хотя в них содержатся современные результаты экспериментального определения механизмов радиационного образования в том же фториде лития. Из этого можно заключить, что автор в обзоре ставил целью показать, как изменялось понимание механизмов радиационного дефектообразования в щелочногалоидных кристаллах. Удивительно, что в работе не упомянуты пионерские работы по созданию радиационных дефектов в галоидных кристаллах Пирселла, Беккереля, Рентгена и т. п.

Также в литературном обзоре встречается слишком вольный пересказ некоторых результатов. Например, на стр. 68 утверждается, что F_2 и F_3^+ центры образуются при температуре жидкого азота. В качестве обоснования приводится график, под которым указана неверная ссылка (указана ссылка на 130 источник, хотя рисунок взят из 126). Однако в исходной статье F_2 и F_3^+ центры были получены при комнатной температуре, а их люминесценция измерялась в том числе при температуре 77 К. Более того в данной работе не утверждается, что данные центры могут образовываться при облучении при температуре 77 К.

Таким образом, несмотря на свою объемность, литературный обзор недостаточно полный.

- 2) Первое защищаемое положение сформулировано не совсем удачно. В приведенной формулировке неясно, в чем же заключается его новизна. Подобные результаты были получены и в более ранних работах. Также не совсем понятен акцент именно на ВУФ фотонах. Кристаллы фторида лития, содержащих различные примесные ионы, могут окрашиваться излучением с энергией значительно меньшей, чем энергия образования экситона в беспримесном LiF. На это влияет в частности примесный состав исходной шихты, из которой были получены образцы, и примесный состав самих образцов. Эти данные в работе, к сожалению, не приводятся.
- 3) Второе защищаемое положение сформулировано на мой взгляд также неудачно. В нем описывается только результат одного из экспериментов, проведенных в работе. Тогда как хотелось бы видеть некое обобщение наблюдаемого эффекта. В приведенной формулировке данное положение больше похоже на один из выводов к главе. Представляет интерес объяснение того, почему наблюдаемые центры на поверхности в объеме не отличаются друг от друга и почему авторы ожидали, что они будут отличаться по своим характеристикам. Не влияют ли кислородные примеси, которые могут содержаться в кристаллах, на наблюдаемый эффект?
- 4) Очень скупо описаны полученные диссертантом экспериментальные результаты. Зачастую они носят следующий характер: «на рисунке 3.22 представлено аксиальное распределение интенсивности ВУФ излучения тлеющего разряда в воздухе», «На рисунке 3.17 представлены 4 спектра люминесценции двух пластинок LiF (один спектр для каждой из сторон образца) ...» и т. п. И далее результаты в тексте практически не описываются.

Хотелось бы увидеть более детальное описание полученных результатов в диссертационной работе.

5) В пятой главе приводится распределение углеродных наночастиц по размерам, рассчитанное косвенными методами по спектрам оптического поглощения. Вероятно, следовало бы сравнить полученные распределения с результатом прямых измерений на просвечивающем электронном микроскопе.

6) В работе имеются незначительные небрежности в оформлении:

а) На рисунках в главе 5 ряд подписей на английском языке

б) В таблице 5.1 немного сместилось форматирование.

в) В качестве разделителя десятичной части числа иногда используется точка (особенно в Главе 5), тогда как в основной части работы запятая.

г) В тексте работы пропущены запятые в причастных оборотах, встречаются опечатки («аждая» на стр. 80 и т. п.)

Вместе с этим диссертация имеет ряд значительных достоинств. Следует отметить, что работа написана хорошим языком. Приведено детальное описание экспериментальных установок и методик, что позволяет без труда воспроизвести полученные А. Тютриным результаты. Автор провел большое количество оригинальных экспериментов, подтверждающих защищаемые положения и выводы, сделанные в работе. Работа обладает несомненной новизной, фундаментальной значимостью в части понимания дефектообразования в нанослоях широкозонных диэлектриков, а также имеет практическую значимость в связи с предложенным оригинальным методом создания наноразмерных люминесцирующих центров в различных средах. Приведенные замечания не снижают значимости и высокого уровня работы, которая выполнена в лучших традициях иркутской школы люминесценции. Следует отметить, что результаты работы были в полном объеме опубликованы в ведущих российских и международных реферируемых журналах: шесть публикаций, в том числе в *Journal of Luminescence* и *Applied Physics Letters*. Апробация работы проводилась на большом количестве конференций с международным участием, в том числе с устными докладами.

Диссертационная работа соответствует следующим направлениям паспорта специальности 1.3.8 Физика конденсированного состояния:

1. Теоретическое и экспериментальное изучение физической природы и свойств неорганических и органических соединений как в кристаллическом (моно- и поликристаллы), так и в аморфном состоянии, в том числе композитов и гетероструктур, в зависимости от их химического, изотопного состава, температуры и давления.

4. Теоретическое и экспериментальное исследование воздействия различных видов излучений, высокотемпературной плазмы на природу изменений физических свойств конденсированных веществ.

6. Разработка экспериментальных методов изучения физических свойств и создание физических основ промышленной технологии получения материалов с определенными свойствами.

Данная работа относится к отрасли физико-математических наук.

С учетом сказанного выше считаю, что диссертация «Образование наноразмерных люминесцирующих сред под действием плазмы газового разряда», является законченной научно-исследовательской работой, удовлетворяет всем требованиям Положения о присуждении ученых степеней (Постановление Правительства РФ от 24 сентября 2013 года №842), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор Тютрин Александр Александрович заслуживает присвоения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 — Физика конденсированного состояния.

/ Роман Юрьевич Шендрик/

Роман Юрьевич Шендрик — кандидат физико-математических наук по специальности 01.04.07 — физика конденсированного состояния, старший научный сотрудник лаборатории физики монокристаллов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт геохимии имени А. П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук (ИГХ СО РАН).

Адрес: 664033, гор. Иркутск, ул. Фаворского 1а

Тел.: 8(3952)511-462

e-mail: romus@igc.irk.ru

06 сентября 2023 года

Подпись	
ЗАВЕЯЮ	
Зав. канцелярией ИГХ СО РАН	

