



**Уральский
федеральный
университет**

имени первого Президента
России Б.Н.Ельцина

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» (УрФУ)

ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002, тел.: +7 (343) 375-45-07
контакт-центр: +7 (343) 375-44-44, 8-800-100-50-44 (звонок бесплатный)
e-mail: rector@urfu.ru, www.urfu.ru
ОКПО 02069208, ОГРН 1026604939855, ИНН/КПП 6660003190/667001001

25.08.2023 № 01.09-04/690

На № _____ от _____

УТВЕРЖДАЮ:

Проректор по науке ФГАОУ ВО
«УрФУ имени первого Президента
России Б.Н. Ельцина»,
д-р. физ.-мат. наук

А.В. Германенко

« 25 »

2023 г.



ОТЗЫВ

ведущей организации о диссертационной работе Тютрина Александра Александровича «Образование наноразмерных люминесцирующих сред под действием плазмы газового разряда», представленной на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния

Представленная диссертация посвящена применению плазмы газового разряда для формирования наноразмерных люминесцирующих сред.

Цель диссертационной работы заключается в исследовании механизмов формирования наноразмерных люминесцирующих конденсированных сред под действием плазмы газового разряда и изучении их свойств. В качестве изучаемых сред были выбраны два существенно различных материала: ионный кристалл, фторид лития, для создания на его основе поверхностных наноразмерных люминесцирующих слоёв и широко распространенный моносахарид, глюкоза, используемая в качестве прекурсора для синтеза люминесцентных углеродных наночастиц. Такой выбор различных материалов позволяет более широко раскрыть

возможности плазменных технологий для создания люминесцирующих наноразмерных конденсированных сред.

Для достижения указанной цели перед автором работы были поставлены следующие **задачи**:

- подготовить обзор возможных методов применения плазмы для создания люминесцирующих сред, провести их анализ и выявить перспективные направления исследований;
- произвести разработку установок для генерации плазмы газового разряда с целью их применения для формирования люминесцирующих сред;
- исследовать спектрально-кинетические характеристики созданных люминесцентных сред;
- раскрыть механизм формирования и свойства поверхностных центров окраски в кристаллах фторида лития под действием плазмы газового разряда;
- выявить механизм фотолюминесценции и исследовать свойства углеродных наночастиц, образованных под действием плазмы газового разряда;
- провести обобщение полученных результатов исследований.

Для решения поставленных задач автором диссертации было выполнено множество разноплановых разработок и исследований, в частности, изучаемые объекты были созданы на оборудовании собственной разработки, а их исследование было выполнено на современном и прецизионном оборудовании.

Актуальность работы. Тематика диссертационного исследования соответствует Критическим технологиям Российской Федерации и Приоритетным направлениям развития науки, технологий и техники в Российской Федерации, поэтому является актуальной.

Научная новизна работы отражена в следующих результатах:

- впервые показано, что центры окраски на поверхности кристаллов фторида лития, помещенных в плазму тлеющего разряда в воздухе низкого давления, генерируются под действием фотонов вакуумного ультрафиолетового излучения тлеющего разряда, а не за счет взаимодействия электронов и ионов плазмы с электронной подсистемой кристалла;
- впервые разработан и применен термолюминесцентный способ исследования пространственного распределения интенсивности вакуумного

ультрафиолетового излучения в тлеющем разряде и определены области разряда, оптимальные для облучения исследуемых кристаллов фторида лития с целью образования в них люминесцирующих центров окраски. Показано, что тлеющий разряд может быть успешно использован для создания тонких люминесцирующих слоев для научных и технических приложений;

- установлен экспериментальный факт, состоящий в том, что агрегатные центры окраски, образованные при облучении кристаллов LiF низкоэнергетическими электронами, проникающими на глубину менее 1 нм, имеют спектрально-кинетические характеристики, аналогичные соответствующим характеристикам объемных центров;

- в ходе исследования мультиэкспоненциальной кинетики затухания люминесценции углеродных наноточек, синтезированных микроплазменным методом, было впервые показано, что кратковременный компонент люминесценции с постоянной времени затухания $\tau < 1$ нс относится к кислородсодержащим функциональными группами, в частности, к карбонильной функциональной группе C=O на поверхности углеродных наноточек, синтезированных микроплазменным методом из раствора глюкозы.

Следует отметить, что достоверность полученных результатов подтверждается построением адекватных теоретических моделей, использованием апробированных методов исследования, применением современного прецизионного экспериментального оборудования и поверенных средств измерений, воспроизводимостью результатов измерений и анализом их погрешностей.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка публикаций автора по теме исследования, списка сокращений и условных обозначений и списка использованной литературы из 176 наименований. Работа содержит 140 страниц машинописного текста, 67 рисунков и 15 таблиц.

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цели и задачи диссертации, отражена научная новизна и практическая значимость результатов, сформулированы научные положения,

выносимые на защиту, а также представлены сведения об апробации результатов работы.

В первой главе проведен обширный литературный обзор по плазме, её свойствам и возможностям её применения для создания люминесцирующих сред. Автором выделены наиболее актуальные и современные направления исследований в целях создания люминесцирующих сред плазменными методами, а именно формирование тонких люминесцирующих слоев наноразмерного масштаба и синтез экологичных и биосовместимых люминесцентных наночастиц.

Во второй главе автор демонстрирует разработанные плазменные установки для создания люминесцирующих сред, представляет методику экспериментов и описывает используемое оборудование для исследования люминесцентных свойств изучаемых материалов. Описана подготовка исследуемых образцов к оптическим измерениям.

В третьей главе подробно изложены принципы и механизмы радиационного дефектообразования в щелочно-галогенидных кристаллах на примере кристалла LiF, приведены его основные оптические свойства. Было исследовано применение плазмы тлеющего разряда для формирования поверхностных центров окраски в кристаллах фторида лития в зависимости от размещения в характерных областях тлеющего разряда. Экспериментальным путем автор показал, что образование центров окраски в кристалле происходит за счет фотонного воздействия, а не за счёт взаимодействия электронов и ионов плазмы с кристаллической средой. Этот экспериментальный факт был установлен с помощью измеренного автором аксиального распределения интенсивности вакуумного ультрафиолетового излучения в тлеющем разряде.

В четвертой главе обсуждаются результаты исследований по формированию поверхностных центров окраски в кристаллах LiF под действием низкоэнергетических электронных пучков. Автор предпринял попытку регистрации поверхностных центров окраски с отличающимися спектрально-кинетическими характеристиками от центров окраски, созданных в объеме кристалла. Для этого он использовал пучки низкоэнергетических электронов, проникающих на глубину менее одного нанометра. Эксперимент показал, что спектрально-кинетические характеристики люминесценции центров окраски,

созданных такими пучками, идентичны соответствующим характеристикам объемных центров.

В пятой главе представлены результаты исследования механизмов формирования биосовместимых и экологичных углеродных наноточек микроплазменным методом из раствора глюкозы при атмосферном давлении и исследования их люминесцентных свойств. Из спектра поглощения углеродных наноточек автором, с помощью теоретических расчетов, было получено распределение частиц по размеру. Средний размер синтезированных углеродных частиц составил ~ 4.4 нм. Результаты спектрально-кинетических измерений показали, что люминесценция содержит три временных компонента. Наличие этих компонентов обусловлено образованием в углеродных наноточках трех различных типов центров люминесценции с разными вероятностями квантовых переходов. Показано, что это связано с активацией наноточек поверхностными состояниями, образующими центры люминесценции. В частности, экспериментальным путем продемонстрировано, что кратковременная компонента люминесценции относится к C=O функциональной группе на поверхности углеродной наноточки.

В заключении сформулированы основные результаты диссертационной работы.

На основе анализа диссертационной работы А.А. Тютрина можно заключить, что работа имеет существенную **научную и практическую значимость**.

Важным практическим результатом, полученным в первой части работы, является объяснение механизма окрашивания широкозонного кристалла фторида лития при его размещении в плазме тлеющего разряда. Было установлено, что дефектообразование происходит за счет ВУФ излучения, а не за счет электронного и ионного воздействия. Областями максимальной интенсивности ВУФ излучения являются приэлектродные области разряда в широком диапазоне давлений и напряжений, а также положительный столб при высоком напряжении. Данные результаты имеют значение для формирования центров окраски в поверхностном слое кристаллов с широкой запрещенной зоной и могут быть применены для управления величиной концентрации создаваемых центров окраски путем выбора положения кристалла в разряде. Тлеющий разряд может быть успешно

использован для создания тонких люминесцирующих слоев в научных и технических приложениях;

Важным практическим результатом, полученным во второй части работы, является то, что при синтезе углеродных наноточек на основе глюкозы микроплазменным методом, значительный вклад в люминесценцию частиц обусловлен кислородсодержащими функциональными группами на поверхности углеродных наноточек. Этот результат можно использовать для регулирования интенсивности люминесценции за счет окислительно-восстановительных реакций в растворе.

Результаты диссертационной работы могут быть использованы в Физическом институте им. П.Н.Лебедева РАН, Институте спектроскопии РАН, Уральском федеральном университете им. первого Президента России Б.Н.Ельцина, Национальном исследовательском Томском политехническом университете, Институте сильноточной электроники СО РАН, Институте физики полупроводников им. А.В.Ржанова СО РАН, Институте физики им. Л.В.Киренского СО РАН и в других организациях.

Основные результаты исследований, изложенные в работе, опубликованы в 6 статьях в журналах из списка рекомендованных ВАК и в зарубежных журналах, индексируемых международными базами Scopus, WOS, в том числе 2 публикации Q1 и Q2 с импакт-фактором выше 3. Результаты работы прошли апробацию на 13 международных и российских конференциях.

Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации.

Соответствие научной специальности

Тематика и содержание диссертационной работы соответствуют направлениям исследований 1, 2 и 4 паспорта научной специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния.

К представленной диссертационной работе имеются следующие **вопросы и замечания:**

1. При обсуждении центров окраски в тексте диссертации используются три термина: объемные, поверхностные и приповерхностные (поверхностный и приповерхностный слой). При этом два последних, по всей видимости, относятся к

одним и тем же дефектам. Следует придерживаться единой терминологии – поверхностные центры окраски. В противном случае, необходимо прояснить, каковы критерии отличий приповерхностных от двух других типов центров окраски? Чем по мнению автора обусловлено, что спектрально-кинетические характеристики люминесценции агрегатных центров окраски «в приповерхностном слое кристаллов фторида лития ... аналогичны соответствующим характеристикам тех же центров, находящихся в объеме кристалла», см. п. 4.3 и Выводы по главе 4 диссертации?

2. Учитывался ли возможный нагрев образцов, вызванный воздействием плазмы? Учитывалось ли влияние этого нагрева на термолюминофор при оценке дозы ультрафиолетового облучения?

3. В работе, в частности в Заключение на стр.123, указано, что синтезированы экологичные и биосовместимые УНТ, однако неясно, какие экспериментальные результаты подтверждают этот вывод. Проводилась ли оценка квантового выхода фотолюминесценции исследуемых точек? В диссертации не представлены исходные экспериментальные спектры оптического поглощения.

4. Обнаруженные неточности и опечатки:

- в тексте встречается термин «соотношение Тауса». Однако, в русскоязычной научной литературе общепринято написание – «соотношение Тауца»;
- в разделе «Структура и объем диссертации» в текстах диссертации и автореферата указано, что список использованной литературы состоит из 178 наименований, тогда как сам список содержит 176 источников;
- в тексте автореферата отсутствует ссылка на рисунок 4.

Сформулированные замечания и вопросы не являются принципиальными, а носят дискуссионный или рекомендательный характер.

Заключение

Диссертационная работа Тютрина Александра Александровича «Образование наноразмерных люминесцирующих сред под действием плазмы газового разряда» является законченным научно-квалификационным

исследованием, выполненным автором самостоятельно и на высоком научном уровне. Диссертация соответствует критериям пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. №842 (в редакции от 18.03.2023), а ее автор Тютрин Александр Александрович заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния.

Диссертация Тютрина А.А и настоящий отзыв обсуждены на объединённом научном семинаре Научно-образовательного центра «Наноматериалы и нанотехнологии» и Физико-технологического института ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого президента России Б.Н. Ельцина», протокол № 3 от 13.09.2023.

Отзыв составил:

Директор Научно-образовательного центра
«Наноматериалы и нанотехнологии» УрФУ,
доктор физико-математических наук, профессор,
(специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния),
профессор РАН



Вайнштейн Илья Александрович

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина».

Почтовый адрес: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19

Тел.: +7 343 375 93 74

Электронная почта: i.a.weinstein@urfu.ru