

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу
Козлова Артема Владимировича
«Люминесцентно-оптическая спектроскопия и радиационно-индуцированные дефекты в
монокристаллах комплексных оксифторидов»,
представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук
по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Актуальность темы

Ранее поиск новых люминесцентных материалов привел к исследованию и разработке кристаллов семейства вольфраматов и молибдатов, которые широко используются в настоящее время в качестве сцинтилляторов при решении огромного числа прикладных задач. Расширение этого семейства достигается добавлением фтора. Оксифториды с общей формулой $A_3MO_3F_3$, где $A=K, Rb, Cs$ и $Me=Ti, Mo, W$, содержащие в кристаллической анионной подрешетке октаэдры типа $(MeO_{6-x}F_x)^{3-}$ относятся к перовскито-подобным соединениям. Присутствие и кислорода, и фтора одновременно в структуре аниона к значительной его асимметрии и многовариантности, разупорядоченности F/O-лигандов, искажению октаэдров и дисторсии кристаллической решетки. Использование оксифторидов является эффективной стратегией при создании новых нецентросимметричных оксидных соединений с такими свойствами как сегнетоэластичность и сегнетоэлектричество. Ожидается, что, как и большинство вольфраматов и молибдатов, оксифториды имеют характерную люминесценцию, связанную с электронными переходами в комплексных ионах и необходимо детальное изучение их люминесцентных свойств.

Целью работы Козлова А.В. является комплексное исследование и физическая интерпретация люминесцентно-оптических свойств монокристаллов сложных оксифторидов. Работа представляется актуальной и важной как с научной, так и с практической точек зрения.

Анализ содержания диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы, содержащего 91 библиографическую ссылку. Общий объем диссертации составляет 152 страницы, содержит 83 рисунка и 10 таблиц.

Во введении обосновывается актуальность исследований, проведенных в диссертационной работе, сформулированы цель и основные задачи исследования, показаны научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы,

Вх. №05-19/1-126
от 18.05.20г. 1

представлены основные положения, выносимые на защиту, указаны методы исследования, личный вклад автора и апробация научных результатов.

В первой главе представлен литературный обзор по кристаллографическим, физико-химическим и люминесцентно-оптическим свойствам, электронной структуре и практическому применению $K_3WO_3F_3$, Rb_2KTiOF_5 и $Cs_2ZnMo_3F_3$, сформулированы цель и задачи диссертационной работы. Во второй главе описаны объекты и методики исследования. В третьей главе приводятся результаты исследования кристалла $K_3WO_3F_3$ методами люминесцентной спектроскопии. В четвертой главе результаты исследования кристалла Rb_2KTiOF_5 методами люминесцентной спектроскопии. В пятой главе результаты исследования кристалла $Cs_2ZnMo_3F_3$ и Li_3AlF_6 методами люминесцентной спектроскопии, анализируются общие закономерности люминесцентно-оптической спектроскопии оксифторидов, сравниваются оптические свойства фторидов и оксифторидов. Изучено влияние облучения электронами с энергией 10 МэВ на фотолюминесценцию $K_3WO_3F_3$ и Rb_2KTiOF_5 . В заключении приводятся основные результаты и выводы работы, перспективы дальнейшей разработки темы.

Анализ защищаемых положений. В работе представлены к защите четыре положения:

Первое защищаемое положение базируется на экспериментальных результатах по кристаллам $K_3WO_3F_3$, описанным в главе 3. Детальное изучение спектров поглощения и фотолюминесценции, большие значения Стоксова сдвига позволили определить природу широкополосной ФЛ в $KWOF$ как проявление АЛЭ, тогда как анализ кинетики ФЛ выявил излучательную релаксацию из синглетного и триплетного возбужденных состояний.

Второе защищаемое положение основано на результатах анализа спектров поглощения, зеркального отражения и люминесценции при различных возбуждениях, расчетах оптических констант в УФ-ВУФ областях методом Крамерса-Кронига. Используя современных представлений физики конденсированных сред и с учетом известных результатов по другим многокомпонентным соединениям предложена интерпретация для особенностей в спектрах отражения, а также для трех основных полос люминесценции.

Третье защищаемое положение: обобщает полученные данные по всем изученным оксифторидам $K_3WO_3F_3$, Rb_2KTiOF_5 и $CsZnMo_3F_3$ и предлагается единый механизм формирования люминесценции.

Четвертое защищаемое положение обобщает результаты изучения влияния облучения быстрыми электронами на люминесценцию $K_3WO_3F_3$ и Rb_2KTiOF_5 .

Установлено образование F-подобных центров в анионной подрешетке с конкурирующим каналом излучательной релаксации собственных электронных возбуждений.

На протяжении всей диссертации автор использует известные научные методы обоснования полученных результатов. Достоверность полученных экспериментальных данных, научных положений и выводов обеспечиваются корректностью постановки цели работы, решаемых задач, их физической обоснованностью, хорошим уровнем экспериментальных исследований с применением современных методов. Кроме того, достоверность обеспечивается непротиворечивостью полученных результатов существующим представлениям по исследованию люминесцентно-оптических свойств данных материалов. Автореферат соответствует тексту диссертации.

Новизна полученных результатов

Для кристаллов оксифторидов $K_3WO_3F_3$, Rb_2KTiOF_5 и $CsZnMo_3F_3$ с различными комплексными ионами впервые использован широкий комплекс спектроскопических методов для получения всесторонней информации об оптических и люминесцентных свойствах. Показано, что в исследованных оксифторидах доминирует широкополосная люминесценция со значительным стоксовым сдвигом, микросекундной кинетикой затухания и тушением при температурах ниже комнатной. В люминесценции проявляются преимущественно излучательные переходы в оксианионных комплексах типа $[WO_3F_3]^{3-}$, $[TiOF_5]^{3-}$, $[MoO_3F_3]^{3-}$. Впервые получены данные о влиянии облучения кристаллов быстрыми 10 МэВ электронами и образующихся дефектах.

Практическая ценность работы: Получены справочные данные по люминесцентным свойствам оксифторидов, особенностям излучательной релаксации возбуждений и радиационным дефектам в $K_3WO_3F_3$, Rb_2KTiOF_5 и $CsZnMo_3F_3$.

Замечания по работе

1. Несколько странным представляется построение работы. Логично было бы выделить результаты по $CsZnMo_3F_3$ и Li_3AlF_6 в отдельные главы, аналогично $K_3WO_3F_3$ (глава 3) и Rb_2KTiOF_5 (глава 4), а также объяснить, почему в работу включены данные по Li_3AlF_6 . Отдельной главой целесообразно дать данные по люминесценции облученных образцов.

2. При описании одного и того же явления использованы различные термины: спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС) и Рамановская спектроскопия.

3. Для спектров КРС или ИК поглощения по горизонтальной оси принято показывать «Волновое число, cm^{-1} ». В диссертации на некоторых рисунках для спектров КРС по оси абсцисс указывается «комбинационное рассеяние, cm^{-1} » (Рис.1.2, 1.8, 1.16, и др.) или «частота, cm^{-1} » - на Рис.1.15, 1.18)

4. На стр.56, 2-я строка снизу используется термин «решетчатый» монохроматор, тогда как правильный вариант: «дифракционный монохроматор».

5. На стр.62. в тексте говорится о спектрах ФЛ при температуре жидкого гелия на Рис.3.2, тогда как непосредственно в подписи к этому Рис.дается температура 95 К.

6. На Рис. 5.4 и 5.16 приведены несколько кривых, но не все определены в подписи к рисунку.

7. На Рис. 5.17 в подписи говорится, что это спектр возбуждения ФЛ для $K_3WO_3F_3$, тогда как в тексте данные отнесены к Rb_2KTiOF_5 . Аналогичное несоответствие имеется также для Рис. 5.18.

8. Рис. 5.23 повторяет данные, показанные также на Рис. 5.20 и 5.21. Аналогично, Рис.5.22 повторяет данные, показанные также на Рис. 5.16 и 5.17.

9. В литературе Стоксов сдвиг определяется как разница длин волн максимумов спектров поглощения и люминесценции. В работе приведены спектры поглощения только для Rb_2KTiOF_5 (Рис.4.1) и там отсутствуют какие-либо максимумы. Тем не менее, значения Стоксова сдвига активно используются, в том числе в защищаемых положениях 1-4. Требуется специальное объяснение применения этого понятия в приложении к АЛЭ, а также в случае РЛ и ИКЛ.

Заключение.

Высказанные замечания не влияют на общую положительную характеристику работы. При выполнении работы использовалась современная экспериментальная техника (например, синхротроны в Новосибирске и Гамбурге), часть измерений проведена при низкой температуре (жидкого азота, жидкого гелия). При анализе данных использовались современные методы: расчеты по Крамерсу-Кронигу, анализ формы края фундаментального поглощения по Урбаху-Мартинсену, температурной зависимости люминесценции и др.. Анализ приведенных экспериментальных данных подтверждает корректность защищаемых положений. Основные результаты доложены на конференциях и опубликованы в авторитетных научных журналах (8 статей: Web of Sci, Scopus). Диссертационная работа актуальна, отличается новизной, содержит фундаментальные и практически значимые результаты.

Диссертационная работа Козлова Артема Владимировича 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, 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 изменений 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", предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор Козлов Артем Владимирович заслуживает присуждения степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Даю согласие на обработку персональных данных.

Официальный оппонент, ведущий научный сотрудник лаборатории литосферной мантии и алмазных месторождений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук, доктор физико-математических наук по специальности 01.04.07 - Физика конденсированного состояния, адрес: 630090 г. Новосибирск, пр. академика Коптюга д.3, телефон +7(383) 3730526 (775), электронная почта eliseev@igm.nsc.ru

Елисеев Александр Павлович

Подпись Елисеева А.П. заверяю

Ученый секретарь Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук, кандидат геолого-минералогических наук, адрес: 630090 г. Новосибирск, пр. академика Коптюга, д.3, телефон +7(383) 373-05-24, сайт: www.igm.nsc.ru



Самданов Дмитрий Александрович

12 марта 2020 г.