

## 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

Диссертационная работа Артема Владимировича Козлова нацелена на исследование новых сцинтилляционных материалов комплексных оксифторидов, содержащих в анионной подрешетке октаэдры типа  $(\text{MeO}_{6-x}\text{F}_x)^{3-}$ . В этих соединениях существует возможность варьирования состава фтор-кислородных лигандов (F/O), что может менять физические свойства оксифторидов. Существенно изменяются люминесцентные свойства, что важно для создания новых дозиметрических материалов. Различие заряда ионов кислорода и фтора приводит к деформации октаэдра и появлению дипольного момента. Это может быть причиной появления нелинейных оптических свойств оксифторидов. Поэтому детальное исследование таких материалов методами люминесцентной спектроскопии является очень актуальным.

### 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 детально описывается актуальность избранной темы. Отмечается новизна оксифторидных кристаллов, интерес к которым быстро нарастает как потенциальных материалов со свойствами сегнетоэлектрических материалов. Сформулирована цель диссертационной работы как комплексное исследование и физическая интерпретация люминесцентно-оптических свойств монокристаллов оксифторидов, выявление природы люминесценции, процессов релаксации и влияния на них дефектов, индуцированных высокоэнергетическими электронами. Отмечены основные задачи, которые решались для

достижения поставленной цели. Указаны научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы. Сформулированы четыре положения, выносимые на защиту, представляющие основные научные результаты по трем оксифторидным кристаллам, исследуемым в диссертационной работе. Сформулирован личный вклад диссертанта, аргументирована достоверность и описана апробация представленных экспериментальных результатов.

В первой главе представлен литературный обзор по оптическим свойствам семейства оксифторидов, обсуждаются свойства автолокализованных экситонов. Описаны известные данные оксифторидов  $K_3WO_3F_3$ ,  $Rb_2KTiOF_5$  и  $Cs_2ZnMoO_3F_3$ .

Во второй главе представлена аттестация образцов оксифторидов  $K_3WO_3F_3$ ,  $Rb_2KTiOF_5$ ,  $Cs_2ZnMoO_3F_3$ , выращенных в Институте геологии и минералогии СО РАН. Экспериментальные результаты по фотолюминесценции получены на кафедре Экспериментальной физики физико-технологического института УрФУ. Активно использовались также возможности других научных центров (DESY, Гамбург, ИЯФ СО РАН и университет, Тарту)

В третьей главе "Люминесцентная спектроскопия кристаллов  $K_3WO_3F_3$ " представлены спектры ФЛ, возбуждения ФЛ в области энергий 1.2-5.8 эВ, кинетики затухания люминесценции при возбуждении синхротронным излучением при низкой температуре. Получены кривые термостимулированной люминесценции. В спектрах ФЛ доминирует широкая полоса в области 2.0-3.0 эВ, максимум которой 2.5 эВ смещается при изменении энергии возбуждения и температуры. Время затухания полосы составляло несколько десятков микросекунд. Была обнаружена ранее не наблюдавшаяся полоса 3.2 эВ с кинетикой затухания 1.8 нс и 11 нс.

В четвертой главе "Люминесцентно - оптическая спектроскопия монокристаллов  $Rb_2KTiOF_5$ " зарегистрированы спектры оптического поглощения, зеркального отражения, ФЛ и возбуждения ФЛ. Изучены кривые термолюминесценции. Анализ спектра оптического поглощения, позволил надежнее идентифицировать край фундаментального поглощения. Спектр ФЛ представляет широкую полосу, включающую три пика 1.95 эВ, 2.10 эВ и 2.25 эВ интенсивности которых зависят от температуры. Аналогичные пики наблюдаются в спектрах рентгенолюминесценции и импульсной катодолюминесценции. Спад полосы ИКЛ 2.2 эВ происходит в районе до 100 мкс.

В пятой главе "Исследование общих закономерностей люминесцентно-оптической спектроскопии оксифторидов" зарегистрированы спектры ФЛ при возбуждении ультрафиолетовым светом и синхротронным излучением кристаллов  $\text{Cs}_2\text{ZnMoO}_3\text{F}_3$ . Зарегистрированы кривые термостимулированной люминесценции. В спекте ФЛ наблюдалась широкая полоса с максимумом 2.65 эВ, энергия возбуждения 4.25 эВ. При возбуждении рентгеновским излучением максимум полосы наблюдался при 2.25 эВ. Проведены измерения люминесценции монокристаллов  $\text{K}_3\text{WO}_3\text{F}_3$ ,  $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_3$ , облученных быстрыми электронами с энергией 10 МэВ. Облучение быстрыми электронами создает дефекты по механизму ударного смещения.

В заключении формулируются основные результаты диссертационной работы и перспективы дальнейших исследований оксифторидных кристаллов, имеющих значимый прикладной потенциал

#### **Анализ защищаемых положений**

В работе представлены к защите четыре положения.

##### Первое защищаемое положение

В кристаллах  $\text{K}_3\text{WO}_3\text{F}_3$  широкополосное свечение в области 2.4 эВ со стоксовым сдвигом ~1.5 эВ с микросекундной кинетикой понимается как излучение АЛЭ. Такое понимание является общепринятым, но подчеркивается, что излучение формируется в пределах октаэдра  $[\text{WO}_3\text{F}_3]^{3-}$ . Полоса ФЛ является сложной, что правильно трактуется как результат дисторсии кристаллической решетки при разных расположениях ионов F/O

##### Второе защищаемое положение

Для монокристалла  $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$  были зарегистрированы спектры оптического поглощения и зеркального отражения. Это позволило более обоснованно оценить величину энергетической щели  $E_G$  и положение края фундаментального поглощения. Широкая полоса в спектре ФЛ в области 2.2-2.6 эВ при температуре 293 К имеет две компоненты 1.97 эВ и 2.25 эВ при температуре 8К, которые обоснованно понимаются как результат структурной разупорядоченности комплексов Ti-O/F. Полоса 2.25 эВ интерпретируется как излучательная рекомбинация АЛЭ молекулярного типа, возбуждаемого в октаэдрах  $[\text{TiOF}_5]^{3-}$ . В тексте диссертации отмечается, что в литературе

существует несколько теоретических вариантов локализации экситонов: формирование автосжатого экситона, взаимодействие электрона с автолокализованной дыркой.

#### Третье защищаемое положение

Для исследованного семейства оксифторидов характерен единый механизм формирования люминесценции в виде широкой полосы с большим стоксовым сдвигом с микросекундной кинетикой затухания люминесценции. Это положение очень важно в силу его обобщающего характера.

#### Четвертое защищаемое положение

Облучение кристаллов  $K_3WO_3F_3$  и  $Rb_2KTiOF_5$  быстрыми электронами с энергией 10 МэВ может структурно искажать октаэдры. Естественно, что в таких случаях возникают новые центры излучательной рекомбинации. В кристалле  $K_3WO_3F_3$  появилась новая полоса ФЛ 2.9 эВ, обусловленная F-подобными центрами анионной подрешетки при упругом смещении. Для кристалла  $Rb_2KTiOF_5$  исчезла оновная интенсивная полоса с энергией 2.2 эВ, но появились две полосы 2.7 эВ и 3.2 эВ.

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**

Впервые показано для кристаллов оксифторидов  $K_3WO_3F_3$ ,  $Rb_2KTiOF_5$ ,  $Cs_2ZnMoO_3F_3$  выявлены широкие полосы ФЛ в области 2-3 эВ со значительным стоксовым сдвигом, микросекундной кинетикой затухания. Эти полосы ФЛ формируются в октаэдрических оксифторидных комплексах и понимаются как экситоны этих комплексов. При описании спектров в кристалле  $Rb_2KTiOF_5$  они называются "автосжатыми" экситонами.

### **Практическая ценность работы.**

Полученные экспериментальные спектры для экситонных состояний в кристаллах оксифторидов дают основания для теоретического анализа экситонных состояний с учетом сильных корреляций.

Экспериментальные данные о результатах облучения кристаллов  $K_3WO_3F_3$ ,  $Rb_2KTiOF_5$  быстрыми электронами с энергией 10 МэВ позволяют использовать люминесцентные методы для контроля качества коммерческих кристаллов.

### **Замечания по работе**

Иногда информация в тексте статьи о рисунке не соответствует подписи к рисунку или надписи на самом рисунке.

На стр.62."Как видно из рис.3.2, спектры ФЛ ..при температуре жидкого гелия". В подписи под Рис.3.2 "при температуре  $T = 95$  К"

На стр.87 в подписи под Рис.4.5  $T=95$  и  $293$  К, а на Рис. 4.5  $T=90$ К и  $T=300$  К. на стр. 90 в подписи к Рис. 4.7  $T = 300$  К, а на Рис.  $T = 8$  К.

В нескольких местах стр. 80, 97, 98 используется сокращение FOM, не указанное в списке сокращений.

На Рис. 3.11 представлены варианты излучательной рекомбинации через синглетный и триплетный энергетические уровни. Чем различаются эти уровни? Как эта схема уровней соотносится с энергетическими схемами на рисунках 4.14 и 1.22 ?

Для кристаллов оксифторидов  $K_3WO_3F_3$ ,  $Rb_2KTiOF_5$ ,  $Cs_2ZnMoO_3F_3$  регистрировались кривые термолюминесценции. Как можно сравнить перспективы использования этих кристаллов для дозиметрии между собой и с другими материалами?

### **Заключение.**

Высказанные замечания не влияют на общую положительную характеристику работы. Анализ приведенных экспериментальных данных подтверждает корректность защищаемых положений. Основные результаты доложены на конференциях и


опубликованы в авторитетных научных журналах. 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, доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, ФБГУН Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук, г Екатеринбург, главный научный сотрудник лаборатории оптики металлов, звание по специальности 01.04.07 - Физика конденсированного состояния, 620108, г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 18.  
Телефон: (343) 378-37-85, [visokolov@imp.uran.ru](mailto:visokolov@imp.uran.ru)

Соколов Виктор Иванович

 (Соколов В.И.)

Подпись Соколова В.И. заверяю

Ученый секретарь ИФМ УрО РАН

12 марта 2020 г.

