

## 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.**

Исследуемые в диссертационной работе соединения принадлежат широкому классу оксифторидов с шестикоординированным полиэдром типа  $MeO_xF_{6-x}$ . В качестве объектов исследования были выбраны образцы  $K_3WO_3F_3$ ,  $Rb_2KTiOF_5$ ,  $CsZnMoO_3F_3$ , для которых в литературе встречаются работы по изучению структуры этих материалов, физико-химических свойств, есть комплекс исследований по реализации фазовых переходов типа порядок-беспорядок, в окрестностях температур которых возможно осуществление барокалорического эффекта. Все эти результаты показывают о возможности применения данных материалов в качестве твердотельных охладителей, в области нелинейной оптики, а также создание новых соединений с сегнетоэлектрическими и сцинтилляционными свойствами. Использование люминесцентно-оптической спектроскопии в качестве чувствительного метода для изучения искажения кристаллической решетки, чистоты образцов и количественного определения световых выходов данных оксифторидов является очень перспективным направлением исследований и поэтому необходимо понимать связанные с этим процессы в изучаемых образцах.

Целью диссертационной работы Козлова Артема Владимировича является комплексное исследование и физическая интерпретация люминесцентно-оптических свойств комплексных оксифторидов. Работа является актуальной и важной с научной и 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* сформулированы актуальность и степень разработанности темы, цель и задачи работы, научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, кратко перечислены методология и методы исследования, выносимые на защиту положения, а также личный вклад автора, степень достоверности и апробация работы.

Вх. №05-19/1-93  
от 04.03.20г.

*В первой главе* дан аналитический обзор имеющихся в литературе экспериментальных и теоретических работ по изучению оптико-люминесцентных свойств кристаллов семейства оксифторидов, вольфраматов и молибдатов. Анализ литературных данных показал, что связанные с семейством оксифторидов семейства вольфраматов и молибдатов имеют собственное свечение, обусловленное излучательной релаксацией автолокализованных экситонов и должны обладать схожим механизмом люминесценции. Показано, что есть работы по изучению кристаллической и электронной структуры оксифторидов, но практически отсутствуют сведения о люминесцентно-оптических свойствах, о воздействии и влиянии радиационно-индуцированных дефектов на их свойства.

*Вторая глава* посвящена описанию объектов, аппаратуры и методов для исследований. В качестве объектов исследования обосновано выбрали кристаллические образцы  $K_3WO_3F_3$ ,  $Rb_2KTiOF_5$ ,  $CsZnMoO_3F_3$ . Приведено описание комплексов для исследования фото-, рентгено- и термостимулированной люминесценции, а также оборудования для исследований люминесценции с временным разрешением.

*В третьей главе* приведены данные по исследованию люминесценции кристаллов  $K_3WO_3F_3$ . Приводятся спектры фотолюминесценции и спектры ее возбуждения при комнатной и криогенной температурах. Показано, что широкая полоса в области 2,5 эВ с микросекундной кинетикой затухания и полоса 3,2 эВ с наносекундной кинетикой связаны со свечением автолокализованного экситона и соответствуют электронным переходам из триплетного и синглетного уровней соответственно. Показано, что наблюдается дисторсия кристаллической решетки как при фотовозбуждении, так и при воздействии рентгеновским излучением. Здесь же приводится температурная зависимость выхода фотолюминесценции автолокализованного экситона, ее аппроксимация формулой Мотта и показано, что тушение связано с внутрицентральной безызлучательной релаксацией состояний автолокализованных экситонов.

*В четвертой главе* приводятся данные по исследованию монокристаллов  $Rb_2KTiOF_5$ . Были получены результаты, когда при проведении экспериментов изменялась температура и регистрировались спектры в очень широком энергетическом диапазоне, варьировались виды возбуждения и проводились измерения наносекундной кинетики затухания люминесценции. Приводятся спектры низкотемпературного отражения и анализ по методу Крамерса-Кронига, которые позволили получить спектры оптических постоянных. Анализ полученных результатов и их сравнение с другими экспериментальными данными и литературой позволили получить параметры электронной структуры. В главе приводятся особенности данного объекта исследования и интерпретация полученных полос люминесценции.

В пятой главе приводятся люминесцентные свойства кристаллов  $\text{CsZnMoO}_3\text{F}_3$  и общие закономерности формирования люминесценции в оксифторидах. Приводятся спектры низкотемпературной фотолюминесценции, полосы которой связаны с собственным свечением автолокализованных экситонов. Показано, что фотолюминесценция начинает затухать при температуре ниже 80 К. При комнатной температуре наблюдается свечение дефектов, которое возбуждается синхротронным излучением рентгеновского диапазона. Наличие дефектов подтверждается результатами измерений по термостимулированной люминесценции. В главе представлены результаты по облучению кристаллов оксифторидов быстрыми электронами, в результате которого создаются новые центры фотолюминесценции с характерными спектрами возбуждения. Эти дефекты формируют канал излучательных релаксаций собственных электронных возбуждений, что может служить в качестве индикатора чистоты кристаллов.

В заключении сформулированы основные результаты работы, и перспективы дальнейшей разработки темы.

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

Первое защищаемое положение обосновывается в третьей главе диссертационной работы на базе экспериментальных результатов. В формулировке защищаемого положения написано, что «Различная дисторсия кристаллической решетки  $\text{KWOF}$  проявляется в изменении стокового сдвига полосы люминесценции АЛЭ как в спектрах ФЛ (возбуждение в ДКФП), так и в спектрах РЛ и ИКЛ (возбуждение АЛЭ рекомбинационным путем).» Однако в главе приводятся только спектры фото- и рентгенолюминесценции, спектров импульсной катодолюминесценции данного материала в главе не приводится. Но, не смотря на это, полученных результатов достаточно, чтобы сделать вышеприведенный вывод.

Второе защищаемое положение обсуждается в четвертой главе диссертации. Достоверность данного защищаемого положения определяется корректным проведением экспериментов, интерпретацией полученных данных, не противоречащих общефизическим представлениям.

Третье защищаемое положение содержит результаты третьей, четвертой и пятой глав, здесь обобщены результаты по исследованным оксифторидам. Автор корректно обосновывает полученные данные.

Четвертое защищаемое положение рассматривается в пятой главе, где приводятся результаты по облучению кристаллов  $\text{K}_3\text{WO}_3\text{F}_3$  и  $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$  быстрыми электронами с образованием новых центров.

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.**

Получен большой комплекс новых экспериментальных данных по люминесцентно-оптической спектроскопии для кристаллов оксифторидов  $K_3WO_3F_3$ ,  $Rb_2KTiOF_5$ ,  $CsZnMoO_3F_3$ .

#### **Практическая ценность работы.**

Полученные в работе экспериментальные данные по облучению оксифторидов быстрыми электронами показали возможность создания высокочувствительного люминесцентного метода для контроля качества выращиваемых кристаллов.

#### **Замечания по работе.**

1. На с. 57 в п. 2.2.3 есть подзаголовок «Импульсная катодолюминесценция (Тарту, Эстония)» В этом пункте идет описание экспериментальной установки. «Энергия непрерывного электронного пучка, падающего на образец, варьировалась в пределах 5-20 кэВ...», а в п. 2.2 выше написано, что «Также используются данные импульсной катодолюминесценции с установки на базе электронного ускорителя типа Радан-303А Института физики Тартуского университета (Эстония)». Из данного описания совершенно непонятно, какая же все-таки регистрировалась люминесценция – при непрерывном или импульсном воздействии.
2. В диссертации встречаются следующие фразы: «приблизительно на 0,07 эВ», «наилучшие параметры аппроксимации кривой», «кривые ТСЛ имеют совпадающие максимумы», «результат с минимальным уровнем погрешности», «наилучшему приближению экспериментальных данных» и т.д., т.е. в диссертации не приводятся данные по погрешности измерений энергии, температуры, а также результаты по аппроксимации экспериментальных кривых.
3. Замечания по оформлению диссертационной работы. В диссертации многие рисунки располагаются через 2-3 страницы после ссылки их в тексте, а есть рисунки, которые обсуждаются в одном параграфе, а приводятся в следующем. На некоторые рисунки и

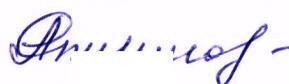
таблицы ссыла в тексте приводится позже их появления. В диссертации встречаются опечатки.

**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.

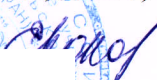
Даю согласие на обработку персональных данных.

Официальный оппонент, старший научный сотрудник лаборатории квантовой электроники Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института электрофизики Уральского отделения Российской академии наук, кандидат физико-математических наук по специальности 01.04.07-Физика конденсированного состояния, адрес: 620016 г. Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 106, телефон +7(343)2678779, электронная почта: [gasuleva@iep.uran.ru](mailto:gasuleva@iep.uran.ru)

 Спирина Альфия Виликовна

Подпись Спириной А.В. заверяю

Ученый секретарь Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института электрофизики Уральского отделения Российской академии наук, кандидат физико-математических наук  
адрес: 620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 106, сайт: [www.iep.uran.ru](http://www.iep.uran.ru)

 Кокорина Елена Евгеньевна

27 февраля 2020 г.

