

31.08.2021 № 01.09-07/197
На № _____ от _____

УТВЕРЖДАЮ:

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



_____ А.В. Германенко

03 _____ 2021 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» на диссертационную работу Софича Дмитрия Олеговича «Спектроскопия редкоземельных ионов в двойных молибдатах», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 - Физика конденсированного состояния.

Значительное число работ, связанных с изучением сложных молибдатов вышедших в последние годы, посвящены составам с тетрагональной структурой шеелита, активированных РЗИ. В работах показано, что такие соединения считаются достаточно перспективными оптическими материалами, с высоким квантовым выходом, большим диапазоном прозрачности, термической, химической и радиационной стойкостью. Несмотря на перспективность применения молибдатов пока в научной литературе отсутствуют сведения о систематических теоретических и

экспериментальных исследованиях свойств двойных молибдатов, содержащих редкоземельные элементы в качестве примесей, активирующих люминесценцию. Рост монокристаллов молибдатов также является сложным процессом, поэтому большинство исследователей ограничиваются изучением порошкообразных образцов, полученных твердофазным синтезом или золь-гель методом.

Актуальность данной работы заключается в исследовании спектроскопических свойств ряда РЗИ в новых двойных молибдатах, где ионы РЗИ являются элементами регулярной структуры кристаллической решетки материалов, при этом изучается взаимодействие поля лигандов и редкоземельных ионов.

Цель диссертационной работы непосредственно связана с ее актуальностью и заключается в исследовании спектральных свойств впервые синтезированных двойных молибдатов, содержащих редкоземельные ионы (РЗИ). В частности, исследование механизмов преобразования энергии в кристаллической матрице, получение сведений об эффективности возбуждения люминесценции в различных областях спектра, исследование температурной зависимости люминесценции.

Для достижения поставленной цели перед автором работы были поставлены следующие **задачи**

1. Исследовать спектры поглощения, возбуждения и свечения РЗИ в кристаллических матрицах двойных молибдатов.
2. Определить локальную симметрию ионов лантаноидов в полученных соединениях по спектру свечения РЗИ.
3. Получить данные о зависимости интенсивности люминесценции от температуры, исследовать время затухания люминесценции, установить механизмы тушения люминесценции.
4. Определить характер взаимодействия РЗИ разного типа, определить зависимость спектральных характеристик от взаимной концентрации РЗИ.
5. Изучить спектральный состав полос гиперчувствительных переходов.

Для реализации указанных задач автором работы был выполнен большой объем разноплановых экспериментальных исследований с применением современного актуального оборудования и оборудования, собственной разработки.

На основании анализа экспериментальных результатов автором получен ряд важных, принципиально **новых результатов**, среди которых наиболее интересными, на наш взгляд, являются следующие:

1. Впервые получены спектры свечения, поглощения и возбуждения двойных молибдатов следующих составов: $\text{Ln}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$, где Ln: La, Pr, Nd, Eu, Tb, а также молибдатов с двумя РЗИ $(\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x})_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$, где $x = 0.9, 0.5, 0.1$.

2. Для данных соединений определена точечная группа симметрии кристаллического поля вокруг РЗИ по расщеплению полос люминесценции ионов Eu^{3+} .

3. Исследована температурная зависимость свечения состава $\text{Pr}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$.

4. Обнаружено явление переноса возбуждения между ионами Tb^{3+} и Eu^{3+} в молибдатах с двумя РЗИ, проанализирован механизм переноса возбуждения, составлена диаграмма цветности для серии различных концентраций примесей.

5. Люминесцентными методами найдено два типа центров свечения в $\text{Eu}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ и $(\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x})_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$, где $x = 0.9, 0.5, 0.1$.

6. Рассчитаны параметры Джадда-Офельта по спектру свечения для состава $\text{Eu}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$.

Отметим, что полученные в работе результаты представляются **достоверными**, а выводы и основные положения, выносимые на защиту – **обоснованными**, что, в частности, обеспечивается использованием апробированных экспериментальных методик, воспроизводимостью полученных результатов и их соответствием основным законам физики твердого тела, а также известным литературным данным.

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы и пяти приложений. Объем диссертации составляет 97 страниц, включает 45 рисунков и 11 таблиц.

Во введении сформулированы цели задачи, решаемые в диссертационной работе, показана их актуальность, новизна и практическая значимость. Изложены основные положения, выносимые на защиту, обоснована достоверность полученных результатов. Представлены сведения о структуре и объеме диссертации. Приведена информация об апробации материалов диссертации, публикациях, выделен личный вклад автора

В первой главе приведен обзор литературы, в котором показаны области применения молибдатов, содержащих редкоземельные ионы. Сделан обзор физических свойств лантаноидов, обсуждается их электронная структура, а также, некоторые процессы взаимодействия нескольких РЗИ между собой. Рассмотрена теория Джадда-Офельта, показаны методы расчетов параметров по спектру люминесценции ионов Eu^{3+} .

Во второй главе представлены сведения об экспериментальных установках и методиках, используемых при выполнении диссертационной работы. Подробно описаны установки для люминесцентной и абсорбционной спектроскопии, а также, методы измерения времени затухания люминесценции и температурных зависимостей. Кратко рассказано о методе синтеза образцов и их кристаллической структуре.

Третья глава посвящена спектроскопическим исследованиям молибдатов. Подробно обсуждаются спектры поглощения, возбуждения и свечения молибдатов с РЗИ. На основе расщепления узких полос свечения Eu^{3+} сделан вывод о симметрии локального окружения РЗИ. Приведены результаты расчёта параметров Джадда-Офельта по спектру люминесценции Eu^{3+} , проведена оценка квантового выхода исследуемых образцов.

В четвертой главе обсуждаются результаты исследований молибдатов, содержащих два типа РЗИ: Eu^{3+} и Tb^{3+} . Экспериментально проиллюстрированы процессы тушения люминесценции ионов Tb^{3+} на Eu^{3+} ,

приведены кинетики затухания люминесценции обоих ионов в зависимости от их концентрации. Определены цветовые координаты и построена диаграмма цветности свечения образцов.

В пятой главе обсуждаются особенности поведения гиперчувствительного перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ в спектре свечения европия и сделан вывод о существовании двух центров свечения трехвалентного европия в поле лигандов разной конфигурации.

В заключении сформулированы основные результаты диссертационной работы, которые свидетельствуют о решении поставленных задач.

В результате анализа диссертационной работы Д.О. Софича можно сделать вывод, что работа имеет важное **практическое значение**. Полученные знания о взаимодействии ионов РЗИ со сложной матрицей молибдатов, а также, друг с другом, могут быть использованы при разработке люминесцентных материалов, пригодных для использования в качестве люминофоров, химических сенсоров, люминесцентных термометров и биомаркеров.

Изложенные в диссертации результаты достаточно хорошо обоснованы и прошли *апробацию* на 4 международных и российских конференциях. Результаты работы опубликованы в 5 изданиях, входящих в список ВАК, в том числе две публикации в журналах, индексируемых системой Scopus и три Web Of Science и Scopus. Выводы, сделанные в диссертации, не противоречат современным научным представлениям.

Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации.

К представленной работе имеются следующие **замечания**:

1. Литературный обзор в работе следовало бы больше ориентировать на спектроскопические свойства молибдатов с РЗИ нежели на спектроскопические свойства РЗИ как таковых.

2. Объектом исследования в работе являются новые материалы, которые синтезированы не так давно. Следовало бы добавить в диссертацию больше информации о физических параметрах и свойствах этих материалах, которые

известны на сегодняшний день, например, ширина запрещенной, показатель преломления, плотность, гигроскопичность и т.д.

3. В работе исследуются процессы тушения люминесценции ионов РЗИ в двойных молибдатах, однако никаких выводов о механизмах тушения не сделано.

4. В работе проводятся расчеты параметров Джадда-Офельта для ионов Eu^{3+} в двойных молибдатах, однако никаких оценок результатов этих расчетов не приводится. Следовало бы с теоретической и экспериментальных точек зрения оценить полученные значения и сравнить их с таковыми для других материалов.

5. Защищаемое положение 4 требует уточнения о конкретном виде второго центра люминесценции. В каком кристаллическом окружении может находиться центр люминесценции Eu^{3+} второго типа?

6. Для составов вида $\text{Ln}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$, где $\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Tb}$ некорректно использовать термин «активированный». Под данным термином обычно подразумевают материал с примесями, активирующими какие-либо свойства материала. В данном случае РЗИ в указанных составах не является примесью, а входит в структуру материала в качестве регулярных структурных элементов решетки, проявляющих люминесцентные свойства.

7. В работе часто используется слово «допированный», что является калькой от английского слова «doped». Корректнее использовать традиционный термин в спектроскопии «активированный», в крайнем случае «легированный», характерный для физики полупроводников и металлургии.

8. При оформлении диссертационной работы верстка текста и рисунков выполнена не очень качественно, так как на страницах присутствует достаточно много пустых мест, что затрудняет прочтение работы и искажает оценку объема диссертации.

Диссертация Софича Дмитрия Олеговича «Спектроскопия редкоземельных ионов в двойных молибдатах» является законченной научно-квалификационной работой, выполненной автором самостоятельно и на

высоком научном уровне. Отмеченные недостатки и высказанные замечания не умаляют общей научной значимости работы. Диссертация соответствует критериям пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в редакции 2017 г.), а ее автор Софич Дмитрий Олегович заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Отзыв составлен доцентом кафедры экспериментальной физики, кандидатом физико-математических наук (специальность 01.04.07), доцентом Ищенко Алексеем Владимировичем.

Отзыв на диссертацию Софича Д.О. обсужден и утвержден на объединенном семинаре кафедр физических методов и приборов контроля качества и экспериментальной физики Физико-технологического института ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», протокол №2 от 17 марта 2021 г.

Заведующий кафедрой
экспериментальной физики,
к.ф.-м.н, доцент



Владимир Юрьевич Иванов

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.: 8-800-100-50-44

Электронная почта: contact@urfu.ru