

ОТЗЫВ

Официального оппонента на диссертацию 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

Диссертационная работа Д.О. Софича посвящена исследованию механизмов преобразования энергии в кристаллической матрице двойных молибдатов $\text{Ln}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ (Ln: La, Pr, Nd, Eu, Tb) а также, дважды активированных молибдатов $(\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x})_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$. В работе детально изучены спектроскопические свойства данного типа материалов, проведен анализ локального окружения редкоземельных ионов в кристаллической решетке.

Актуальность работы определяется во-первых, необходимостью разработки новых оптических материалов для активно развивающейся отрасли «Фотоника», которая входит в перечень «сквозных» технологий Национальной технологической инициативы; во-вторых, перспективностью практического двойных молибдатов в качестве излучающих сред, детекторов излучения, материалов для термодатчиков. Понимание процессов преобразования энергии в таких сложных многокомпонентных системах, как двойные молибдаты позволит прогнозировать и управлять свойствами оптических материалов. Очевидно, что процессы взаимодействия излучения с веществом двойных молибдатах будут отличаться от процессов в моно-соединениях молибдатов, и выявление особенностей спектроскопических свойств является актуальной задачей исследования.

Основными задачами диссертационной работы были экспериментальное исследование спектральных свойств оксидных систем $\text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{MoO}_3$ с кристаллической структурой двойных молибдатов, синтезированных с лантаноидами La, Pr, Nd, Eu, Tb, изучение процессов температурного тушения,

теоретическая оценка параметров Джадда-Офельта, параметров кристаллического поля окружения РЗИ.

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и пяти приложений.

В **первой главе** рассмотрены прикладные аспекты рассматриваемого типа материалов, электронное строение лантаноидов, физические основы передачи возбуждения между редкоземельными ионами, введение в теорию Джадда-Офельта.

Вторая глава посвящена описанию процессов синтез образцов, описаны методики измерений, даны характеристики используемого оборудования.

Приведен структурный анализ синтезированных образцов, приведены параметры элементарной ячейки, описана кристаллическая структура молибдатов.

В **третьей главе** автор приводит результаты исследования спектроскопических свойств $\text{La}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$, $\text{Pr}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$, $\text{Nd}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$, $\text{Tb}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$, $\text{Eu}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$, анализирует температурные процессы и процессы переноса энергии возбуждения в образцах, проводит расчет параметров Джадда-Офельта по спектру люминесценции Eu^{3+} . Показано, что эффективность переноса возбуждения от матрицы ($\text{O}^{2-} - \text{MoO}_4^{2-}$) на верхние возбужденные уровни РЗИ различна для Pr, Nd, Eu, Tb. Определено, что ионы РЗИ расположены в поле тетрагональной сингонии без центра инверсии (C_4). Установлено, что для соединения $\text{Pr}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ характерно температурное тушение на участке 110-230 К. Обнаружено концентрационное тушение для соединения $\text{Eu}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$, оценены параметры Джадда-Офельта.

В **четверной главе** изложены результаты исследования дважды активированных молибдатов $(\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x})_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$. Автором изучены закономерности изменения свойств кристаллов в зависимости от соотношения Tb/Eu. Автором показано, уменьшением концентрации ионов европия его время затухания увеличивается, это связано с возрастающим расстоянием между ионами данного типа; при уменьшении концентрации

тербия время жизни в возбужденном состоянии уменьшается. С ростом концентрации ионов-акцепторов возрастает вероятность передачи возбуждения от тербия к европию, что вызывает тушение люминесценции ионов Tb^{3+} . Проанализированы процессы переноса энергии между Tb^{3+} и Eu^{3+} в двойных молибдатах. Оценены координаты цветности излучения для систем с различной концентрацией тербия и европия.

В **пятой главе** представлен анализ локального окружения ионов Eu^{3+} в молибдатах $Eu_2Zr_3(MoO_4)_9$ и $(Eu_xTb_{1-x})_2Zr_3(MoO_4)_9$. Доказано, что в молибдатах европия помимо регулярных центров свечения существуют центры с другой симметрией поля лигандов. Механизм образования таких центров, как и их группу симметрии еще предстоит установить.

В ходе выполнения диссертационного исследования получены **новые и значимые для науки и техники результаты**, из которых хотелось бы отметить следующие:

1. Исследованы закономерности изменения спектральных свойств и процессы переноса энергии возбуждения в двойных молибдатах следующих составов: $Ln_2Zr_3(MoO_4)_9$ при введении в состав различных типов лантаноидов (Ln : La, Pr, Nd, Eu, Tb), а также, в дважды активированных молибдатах $(Eu_xTb_{1-x})_2Zr_3(MoO_4)_9$ при изменении соотношения содержания тербия и европия в их составе.
2. Определена точечная группа симметрии кристаллического поля вокруг РЗИ по расщеплению полос люминесценции ионов Eu^{3+} , оценены параметры Джадда-Офельта. Доказано существование двух типов центров свечения в молибдатах с европием.

Практическая значимость результатов работы заключается перспективах использования полученных закономерностей при разработке материалов с заданными оптико-люминесцентными свойствами. Результаты работы могут быть использованы на предприятиях: ЗАО «НПФ Люминофор», АО "НИИ «ПЛАТАН»; в научных учреждениях: Институт геохимии им. А.П.

Виноградова СО РАН, Физико-технический институт имени А.Ф.Иоффе, Томский политехнический университет.

На основании полученных результатов диссертантом сформулированы четыре основных положения, выносимых на защиту. Все защищаемые положения базируются на результатах тщательно спланированных экспериментов, теоретическом анализе закономерностей, сопоставлением результатов с литературными данными. **Полученные в работе результаты являются новыми и достоверными, выводы и защищаемые положения обоснованы.** Достоверность подтверждается использованием современных методов исследования спектрально-кинетических характеристик твердого тела, тщательной оценкой погрешности измерения и аппроксимации, согласованностью теоретических оценок и экспериментальных данных.

По работе имеются следующие замечания:

1. Обзор литературы охватывает в основном прикладные аспекты использования молибдатов, рассматриваются физические основы переноса энергии возбуждения в материалах с РЗИ. Мало внимания уделяется описанию научной проблемы, на которой основано исследование.

2. Системный подход к исследованию каждого из выбранных образцов не прослеживается. Для одного образца приведены спектры при 7,7 К, для ряда образцов при 77 К, для некоторых образцов обсуждаются спектры, измеренные при 77 и 298 К. Для образца $\text{Pr}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ приведена и проанализирована температурная зависимость, однако подобных экспериментов не выполнено для других типов молибдатов, что было бы весьма ценным для диссертационного исследования.

3. В работе не прозвучало обоснования выбора именно такой оксидной системы $\text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{MoO}_3$ для синтеза и дальнейшего исследования спектроскопических свойств.

4. Не уделено должного внимания анализу результатов по временам затухания, измеренным при 77 и 298 К для ионов тербия и европия. Результаты показывают, что чувствительность τ к изменению температуры в

различных полосах значительно изменяется, однако автор не обсуждает данный факт.

5. На рисунках, содержащих спектры возбуждения не указано, для какой (каких) полос люминесценции приведен спектр.

6. В п.3.6. говорится, что для расчета параметров Джадда-Офельта использовался спектр, измеренный при $T=7,7$ К, однако в работе этот спектр не приведен. Также не ясно, как оценивалась интегральная интенсивность полос и всего спектра.

7. При оценке параметров Джадда-Офельта использовано довольно грубое приближение в оценке показателя преломления. Не совсем корректно называть схожими показатели преломления 1,8 и 2. Было бы более корректно воспользоваться дисперсионными формулами для оценки показателя преломления в определённом спектральном диапазоне.

8. Автору не удалось избежать использования жаргонизмов в тексте диссертации: «подгоночная кривая», «излучает узкую полосу».

Перечисленные замечания не снижают общую высокую оценку работы, носят рекомендательный характер для дальнейшего развития тематики исследования.

Полученные в ходе диссертационного исследования результаты **прошли необходимую апробацию**, были представлены на всероссийских и международных научных конференциях. Основное содержание работы опубликовано в 5-ти изданиях, входящих в список ВАК, в том числе индексируемых в Scopus и Web of Science.

Автореферат соответствует содержанию и структуре диссертации, адекватно отражает полученные в работе результаты.

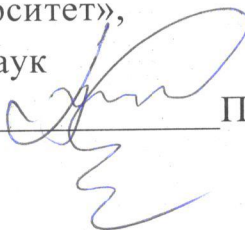
Таким образом, совокупность представленных научных результатов позволяет сделать заключение, что диссертационная работа Софича Д.О. «Спектроскопия редкоземельных ионов в двойных молибдатах», является законченной научно-квалификационной работой, выполненной в рамках актуального

направления физики конденсированного состояния. Полученные результаты в должной степени обоснованы, имеют высокую научную и практическую значимость.

Диссертация соответствует специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния. Диссертация удовлетворяет требованиям п. 9 Положения о присуждении ученых степеней, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Софич Дмитрий Олегович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Официальный оппонент – профессор
отделения материаловедения Инженерной
школы новых производственных технологий,
ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский
Томский политехнический университет»,
доктор физико-математических наук

*(01.04.07 - физика
конденсированного
состояния)*



Полисадова Елена Федоровна
29.03.2021

Полисадова Елена Федоровна,
ФГАОУ ВО НИТПУ, ИШНПТ, ОМ
E-mail: elp@tpu.ru,
Тел.: 8(3822)606310

Адрес организации: 634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина д. 30

Подпись Полисадовой Елены Федоровны заверяю

Ученый секретарь ТПУ



О.А. Ананьева