

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор ФИЦ КазНЦ РАН

член-корр. РАН, д.ф.-м.н.

Калачев А.А. 

«24» мая



Отзыв

ведущей организации на диссертационную работу

Букарева Сергея Александровича

СТРУКТУРА И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ

ХАРАКТЕРИСТИКИ КРИСТАЛЛОВ И НАНОПОРОШКОВ $ZrO_2-Eu_2O_3$

на соискание учёной степени

кандидата физико-математических наук по специальности

1.3.8 – физика конденсированного состояния

Диссертационная работа С.А. Букарева посвящена исследованию процессов фазообразования и спектрально-люминесцентных характеристик кристаллов и нанопорошков $ZrO_2-Eu_2O_3$. Диоксид циркония является важным функциональным материалом, используемым в качестве электролитических мембран твердооксидных топливных элементов, для термобарьерных покрытий, в оптоэлектронике, для медицинских изделий и т.д..

Стабилизация диоксида циркония оксидами редкоземельных элементов позволяет не только стабилизировать высокотемпературные фазы ZrO_2 , но и обеспечивает возникновение люминесценции в различных спектральных диапазонах. Особый интерес представляют твердые растворы $ZrO_2-Eu_2O_3$. Это связано с тем, что ионы европия могут иметь степень окисления как +2, так и +3, что будет влиять на образование кислородных вакансий в

кристаллической структуре $ZrO_2-Eu_2O_3$ и, соответственно на процессы фазообразования.

Особый интерес представляет сравнительный анализ объемных кристаллов и нанопорошков $ZrO_2-Eu_2O_3$ одинакового состава, поскольку размерный фактор существенно влияет на процессы фазообразования в твердых растворах диоксида циркония. Работы, в которых проведено систематическое изучение и сравнительный анализ процессов фазообразования и люминесцентных свойств кристаллов и нанопорошков $ZrO_2-Eu_2O_3$ в широком концентрационном диапазоне, в настоящее время в научной литературе отсутствуют. В этом отношении диссертация Букарева С.А. является своевременной и востребованной.

Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения и списка литературы. Материал работы изложен на 122 страницах, содержит 62 рисунка и 9 таблиц. Список литературы включает 85 наименований.

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цели и задачи работы. Приведены научная новизна и положения, выносимые на защиту. Представлены личный вклад автора диссертационной работы, апробация, указано практическое использование результатов работы.

Первая глава является обзорной. В ней рассмотрены особенности структуры ZrO_2 , механизмы стабилизации кубической и тетрагональной фаз, влияние размерного фактора процессы фазообразования диоксида циркония. Подробно проанализированы результаты изучения спектрально-люминесцентных характеристик ионов Eu^{3+} в матрицах ZrO_2 , где стабилизирующими оксидами являются оксиды РЗ-элементов, а ионы Eu^{3+} использовались в качестве спектроскопического зонда для изучения локальной структуры.

Вторая глава содержит описание объектов и методов исследования. Кристаллы ZrO_2 -хмол.% Eu_2O_3 получены методом направленной кристаллизации расплава в холодном контейнере, нанопорошки аналогичных составов – методом химического соосаждения.

Для исследования кристаллов и нанопорошков $ZrO_2-Eu_2O_3$ использованы методы рентгенофазового анализа, просвечивающей электронной микроскопии, оптической спектроскопии, электронного парамагнитного резонанса.

Третья глава посвящена исследованию процессов фазообразования кристаллов и нанопорошков концентрационного ряда $ZrO_2-x\text{мол.}\%Eu_2O_3$ ($x=4-27$). Подробно рассмотрены процессы фазообразования кристаллов и нанопорошков $ZrO_2-4\text{мол.}\%Eu_2O_3$. Показано, что и для кристаллов, и для нанопорошков характерно наличие тетрагональной и моноклинной фаз.

В то же время выявлено, что если в кристаллах $ZrO_2-8\text{мол.}\%Eu_2O_3$ содержатся кубическая и тетрагональная фаза, то нанопорошки аналогичного состава характеризуются только кубической структурой. Данный факт связан с размерным фактором и объясняется наличием дополнительных кислородных вакансий на поверхности наночастиц. Для кристаллов $ZrO_2-27\text{мол.}\%Eu_2O_3$ характерны две кубических фазы: флюорита и пироклора. Нанопорошки аналогичного состава характеризуются только кубической фазой, что объясняется тем, что температура отжига нанопорошков недостаточна для структурных изменений, характерных для фазы пироклора.

Четвертая глава посвящена результатам исследования спектрально-люминесцентных характеристик кристаллов и нанопорошков $ZrO_2-x\text{мол.}\%Eu_2O_3$ ($x=4-27$).

С использованием методов ЭПР и оптической спектроскопии в кристаллах $ZrO_2-x\text{мол.}\%Eu_2O_3$ ($x=4-27$) выявлено наличие ионов Eu^{2+} (по данным ЭПР и оптической спектроскопии), тогда как в нанопорошках ионы европия присутствуют только в трехвалентном состоянии.

Из анализа спектров люминесценции оптических переходов ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ ионов Eu^{3+} выявлено, что доминирующими оптическими центрами в кристаллах $ZrO_2-Eu_2O_3$ являются восьмикоординированные по кислороду ионы Eu^{3+} с вакансией во второй координационной сфере.

Обнаружены процессы безызлучательного переноса энергии между

ионами Eu^{2+} и Eu^{3+} , а также между ионами Eu^{3+} , занимающими неэквивалентные позиции в кристаллической решетке. Определены значения квантового выхода люминесценции. Для кристаллов эти значения соответствуют диапазону от 57% до 5%, а для нанопорошков от 16% до 1%. Даны объяснения меньших значений квантового выхода в нанопорошках по сравнению с кристаллами, а также уменьшения этих значений с ростом концентрации ионов европия.

Впервые для кристаллов и нанопорошков $\text{ZrO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3$ с кубической структурой рассчитаны параметры интенсивности Джарда-Офельта Ω_2 , Ω_4 , Ω_6 .

В заключении сформулированы основные результаты и выводы работы.

В качестве замечаний и вопросов к работе следует отметить следующее:

- 1) В чем принципиальная новизна защищаемого положения №2, так как широко известно, что диоксид циркония при комнатной температуре при стабилизации ионами Y^{3+} и различными трехвалентными лантаноидами имеет упоминаемые моноклинную и тетрагональную фазы?
- 2) На стр.53 диссертации указано, что для измерений при температуре жидкого азота (77 К) образец помещался в некую кювету? Что имеется ввиду?
- 3) На стр. 55 диссертации указывается, что погрешность при измерении квантовых выходов составляла 10% для монокристаллических балк-образцов и 30% для порошков, что является близким к типичным погрешностям для такого рода исследований. При этом в экспериментальной части (например, таб.4.1 стр.98) приводятся и обсуждаются данные, для которых погрешность указана уже в долях процентов. Корректно ли это?
- 4) В диссертации упомянуто, что применялись также метод ЭПР

спектроскопии. Однако техника проводимых ЭПР-экспериментов (наименование прибора, частота, ориентация образцов и т.п.) не описана.

- 5) В литературном обзоре диссертации обсуждаются свойства кристаллов-химического аналога объекта исследования $ZrO_2-Eu_2O_3$ - соединения $ZrO_2-Y_2O_3-Eu_2O_3$, в качестве люминесцирующего зонда, в котором использовался ион Eu^{3+} в концентрации $\sim 0.1\%$. Однако при обсуждении результатов диссертационных исследований ожидаемого сравнения их свойств не произошло.
- 6) Рис. 2.6, 3.4 выполнены с очень мелким, трудно читаемым шрифтом.
- 7) Список литературы содержит 85 ссылок, что довольно мало, учитывая поток публикаций по данной тематике.
- 8) На стр. 84 написано: «Из рисунка 4.10 видно, что кинетика затухания люминесценции для всех кристаллов неэкспоненциальна, что указывает на наличие миграционноускоренного процесса безызлучательного переноса энергии в этих кристаллах.»

На стр. 93 похожее утверждение: «Из рисунка 4.18 видно, что кривые затухания люминесценции образцов 1 и 2 при возбуждении излучением с длиной волны 606 нм имеют неэкспоненциальный характер, что указывает на наличие безызлучательной передачи энергии между ионами Eu^{3+} , находящимися в позициях с неэквивалентным кристаллическим окружением».

Следует отметить, что отклонение кинетики люминесценции от моноэкспоненциального характера затухания вовсе не является признаком безызлучательного переноса энергии между ионами европия. В целом приведенные утверждения без дополнительных данных и анализа являются ошибочными. Также следует добавить, что согласно рис. 4.18, регистрация люминесценции осуществлялась на длине волны 606 нм, что не согласуется с текстом. Помимо этого, необходимо указать на рис. 4.18 длину волны возбуждения.

- 9) На стр. 93 указывается, что «Отличительной особенностью кривой затухания люминесценции уровня 5D_0 ионов Eu^{3+} для образца 2 при возбуждении излучением с длиной волны 612 нм является наличие участка разгорания продолжительностью до 17 мкс. Этот эффект, по-видимому, обусловлен безызлучательной передачей энергии от ионов Eu^{3+} , находящихся в тетрагональной фазе, к ионам, расположенным в моноклинной фазе». Диссертант изучает системы, которые, судя по данным люминесцентной спектроскопии, имеют сложную структуру взаимодействий ионов с различными каналами переноса энергии. В связи с чем сделанное интуитивное предположение является очень интересным, однако нуждается в дополнительном подтверждении и количественном анализе.
- 10) В таблице 4.1 приведены константы с указанием ошибки. В следующей таблице 4.2 константы приводятся без указания погрешностей. Обе таблицы содержат данные для концентраций Eu_2O_3 15 и 20 мол.%. Почему не показаны данные для всего ряда концентраций?
- 11) Стр. 99 содержит текст: «На рисунке 4.23 приведены ИК-спектры нанопорошков составов $4EuSZ$ и $27EuSZ$. В спектрах слабо просматриваются полосы в области $3550-3650\text{ см}^{-1}$, соответствующие ОН-группам, что свидетельствует о том, что тушение люминесценции ионов Eu^{3+} в нанопорошках в основном обусловлено взаимодействием ионов Eu^{3+} с дефектами структуры вакансионного типа». Следует отметить, что наличие или отсутствие ОН-тушителей люминесценции на поверхности нанолюминофоров крайне трудно определить по виду ИК-спектров из-за их незначительных концентраций на фоне объемных наночастиц. В связи с этим сделанный вывод нуждается в дополнительном подтверждении.
- 12) На стр. 107-108 приведено важное заключение: «Из таблиц 4.2 и

4.3 видно, что параметры Ωt ($t = 2, 4, 6$) и значения коэффициентов асимметрии для состава 15EuSZ отличаются в пределах погрешности измерений. Значительно большее различие для данных величин характерно для кристаллов и нанопорошков 20EuSZ. С нашей точки зрения это обусловлено влиянием на формирование оптических центров ионов Eu^{3+} в нанопорошках кислородных вакансий на поверхности наночастиц». Хотелось бы увидеть более детальную цепочку рассуждений, которая привела автора диссертации к такому выводу.

Несмотря на имеющиеся замечания, основные результаты и выводы, полученные в диссертационной работе, свидетельствуют о выполнении поставленных задач, об их значимости для фундаментальной и прикладной науки.

На наш взгляд, наиболее важными результатами диссертационной работы С.А. Букарева, характеризующими её значимость для развития физики люминесцентных материалов, являются следующие:

1. Выявлены особенности процессов фазообразования кристаллов и нанопорошков $\text{ZrO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3$ в широком диапазоне изменения концентрации стабилизирующего оксида (4-27 мол.%). Показано, что кубическая фаза стабилизируется в нанопорошках при меньшей концентрации Eu_2O_3 (8mol.%) по сравнению с кристаллами (10mol.%), что обусловлено размерным фактором и повышенной концентрацией кислородных вакансий из-за развитой поверхности нанопорошков.
2. Выявлено наличие ионов Eu^{2+} в кристаллах $\text{ZrO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3$ (подтверждено методами ЭПР и оптической спектроскопии) и их отсутствие в нанопорошках аналогичного состава, полученных методом соосаждения.
3. Выявлены процессы безызлучательного переноса энергии между ионами Eu^{2+} и Eu^{3+} , а также между ионами Eu^{3+} , занимающими

неэквивалентные кристаллические позиции в твердых растворах ZrO_2 - Eu_2O_3 .

4. Определены значения квантового выхода люминесценции ионов Eu^{3+} для концентрационного ряда кристаллов (57-5%) и нанопорошков (16-1%) при возбуждении излучением с $\lambda = 395$ нм.

Диссертационная работа С.А. Букарева содержит значительное количество новых данных о процессах фазообразования и спектрально-кинетических характеристиках кристаллов и нанопорошков ZrO_2 - Eu_2O_3 .

Практическая значимость работы заключается в том, что кристаллы и нанопорошки ZrO_2 - Eu_2O_3 могут быть использованы в качестве люминофоров, излучающих в видимой области спектра при УФ-возбуждении, а также в качестве прекурсоров для получения керамики. Результаты могут быть рекомендованы к внедрению в организациях, занимающихся физикой конденсированного состояния и люминесцентных материалов, таких как ИОФ РАН, МГУ им. М.В. Ломоносова, КФУ, СКФУ.

Основные результаты и выводы надёжно обоснованы и апробированы на международных и российских научных конференциях, включая «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики» (2024), «Ломоносов-2025», «Невская фотоника – 2025», XIX Международный Феофиловский симпозиум (IFS-2025), где автор стал лауреатом конкурса научных работ молодых учёных. Результаты опубликованы в 3 статьях в рецензируемых российских и зарубежных научных журналах (Journal of Luminescence, Journal of Alloys and Compounds, Ceramics International). Обоснованность и достоверность полученных научных результатов определяется большим объёмом экспериментальных исследований и использованием современного оборудования. Автореферат диссертации отражает её содержание. Стиль изложения диссертации и качество оформления находятся на высоком уровне. Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 1.3.8 – физика конденсированного

состояния.

Таким образом, диссертационная работа С. А. Букарева удовлетворяет требованиям, предъявляемым ВАК к кандидатским диссертациям (п. 9–14 Положения о присуждении учёных степеней), а её автор заслуживает присуждения учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – физика конденсированного состояния.

Диссертация и доклад диссертанта рассмотрены на совместном семинаре лабораторий Нелинейной оптики, Квантовой оптики в алмазах и Функциональных материалов и технологий фотоники КФТИ им. Е.К. Завойского 20 мая 2026 года. Диссертация и отзыв обсуждены и утверждены на ученом Совете КФТИ КФТИ им. Е.К.Завойского ФИЦ КазНЦ РАН 27 мая 2026 г., протокол №16.

Отзыв составили:

Науч.рук. НИЛ ФМТФ, вед.н.с., д.ф.-м.н.,
профессор ВАК Семашко Вадим Владимирович



Науч.рук. НИЛ КОА, вед.н.с., д.ф.-м.н.,
Никифоров Виктор Геннадьевич



Сведения о ведущей организации:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр
Российской академии наук»

Почтовый адрес: 420111, Республика Татарстан, Казань г, ул.
Лобачевского, д.2/31

Телефон: +7(843) 231-90-00

Адрес электронной почты: presidium@knc.ru

Сайт организации в сети Интернет: <http://knc.ru>