

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Левушкиной Виктории Сергеевны

«Люминесцентные и структурные свойства смешанных кристаллофосфоров на основе сложных оксидов», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05 – Оптика

Одной из важных задач физики твердого тела и оптической спектроскопии является создание новых эффективных люминесцентных материалов или улучшение оптических характеристик уже существующих. Одним из путей решения этой задачи является создание люминофоров на основе смешанных соединений, физические характеристики которых можно плавно изменять, варьируя концентрацию замещаемых ионов. Таким образом, одним из преимуществ смешанных кристаллов является возможность подбора концентрации ионов решетки, позволяющих получать соединения с требуемыми свойствами, в том числе путем изменения ширины запрещенной зоны, уменьшения негативного влияния дефектов, изменения скорости переноса энергии на центры свечения и т.д. Поэтому работа В.С. Левушкиной, посвященная исследованию люминесцентных и структурных свойств смешанных кристаллов на основе сложных оксидов, является актуальной.

В работе получен целый ряд новых, практически важных результатов, в том числе:

- Проведено исследование люминесцентных свойств смешанных кристаллов боратов, беспримесных и с примесью Ce^{3+} и Eu^{3+} , в результате которого идентифицированы наблюдаемые полосы люминесценции, связанные как со свечением автолокализованных экситонов (АЛЭ) и дефектов решетки, так и с ионами Ce^{3+} и Eu^{3+} ; определена ширина запрещенной зоны смешанных кристаллов боратов; показано, что с изменением состава матрицы смещается дно зоны проводимости, что увеличивает вероятность термической ионизации центров люминесценции и тем самым уменьшает интенсивность их свечения; обнаружены составы с повышенной эффективностью переноса энергии на ионы Eu^{3+} при межзонном возбуждении, что увеличивает интенсивность их люминесценции.
- Исследованы люминесцентные свойства смешанных кристаллов фосфатов; показано, что наблюдаемые полосы в УФ- и видимой областях связаны с дефектами

кристаллической структуры; обнаружено увеличение ширины запрещенной зоны при изменении состава матрицы; исследовано влияние состава матрицы на зонную структуру фосфатов, легированных Ce^{3+} и Eu^{3+} ; показано, что с увеличением доли лютеция растет ширина запрещенной зоны за счет смещения электронных состояний дна зоны проводимости; изучена зависимость интенсивности люминесценции Eu^{3+} от состава кристалла.

- Исследованы структурные свойства кристаллов ванадатов, идентифицированы полосы собственного, связанного с АЛЭ, и примесного (Eu^{3+}) свечения; установлены составы с повышенной эффективностью переноса энергии на центры свечения.

Во всех исследованных системах изучались также механизмы возбуждения примесных центров, главным образом с использованием спектров возбуждения.

Хочется отметить разнообразную современную экспериментальную базу работы: рентгеноструктурный анализ, ВУФ- спектроскопия с использованием синхротронного излучения, люминесцентная спектроскопия, рамановская спектроскопия, измерение спектров люминесценции с временной задержкой и кинетик затухания люминесценции, исследование термостимулированной люминесценции. Такой широкий круг современных экспериментальных методик позволил получить большое количество интересных экспериментальных результатов и в значительной степени определить их достоверность.

Отметим некоторые замечания.

- 1) В работе утверждение о безызлучательном переносе энергии от АЛЭ к Eu^{3+} в боратах делается на основании совпадения спектров возбуждения люминесценции АЛЭ и Eu^{3+} . Вообще говоря, такое совпадение будет иметь место и при излучательном переносе. Однозначным критерием безызлучательного переноса является уменьшение времени жизни возбужденного состояния донора (АЛЭ) в присутствии акцептора. Таким образом, только измерив кинетики затухания люминесценции АЛЭ без Eu^{3+} и с Eu^{3+} , можно судить о наличии или отсутствии безызлучательного переноса. По этим кинетикам, кстати, легко можно определить и квантовый выход переноса.
- 2) Непонятно, почему для демонстрации спектра люминесценции Eu в фазе ватерита выбран образец с $x=0.75$ (рис 3.8), в котором есть фаза кальцита, а не образцы с

$x=0.25$ и 0.5 , где фазы кальцита нет. А если спектры «отделены» один от другого с помощью селективного возбуждения, было бы уместно привести также спектр образцов, где нет кальцитовой фазы, для сравнения со спектром при $x=0.75$.

- 3) Порог размножения электронных возбуждений в боратах ~ 17 эВ. За счет чего тогда происходит рост интенсивности в спектрах возбуждения на всех образцах боратов уже где-то с 12 эВ (рис. 3.9б)? Казалось бы, что в образцах, где нет ограничения длины разлета, интенсивность люминесценции должна еще и уменьшаться, так как с ростом энергии возбуждения длина разлета растет, при этом разлетевшимся электронам и дыркам труднее связаться в экситон (с последующей передачей энергии на Eu^{3+}), а также растет вероятность их захвата ловушками. По-видимому, в данном случае растет роль рекомбинационного механизма, при котором происходит последовательный захват электронов и дырок. Хотелось бы видеть более подробный анализ ситуации.

В качестве пожелания (может быть, это будет реализовано в будущем) можно отметить следующее. В работе также исследуется люминесценция дефектов. Понятно, что дефекты обычно не украшают кристалл. Но раз уж они есть, то можно было бы посмотреть, не передают ли они энергию на тот же Eu ? Так же, как в случае с АЛЭ, ускорение распада свидетельствовало бы о безызлучательном переносе энергии, и тем самым присутствие дефектов было бы в какой-то степени «реабилитировано».

Интересно отметить, что для объяснения уменьшения эффективности возбуждения Eu^{3+} в образцах, где присутствует кальцитовая фаза, в диссертации делается предположение о том, что кальцитовая фаза может создавать дополнительный канал безызлучательной релаксации энергии АЛЭ. Между тем, это предположение имеет в диссертации экспериментальное подтверждение, о котором почему-то не говорится: а именно, на рис.3.7 время затухания люминесценции АЛЭ падает с ростом содержания кальцитовой фазы, как и должно быть, если эта фаза «тушит» люминесценцию АЛЭ.

Отмеченные замечания не умаляют достоинств работы и не влияют на ее общую высокую оценку.

Полученные в работе оригинальные результаты представляют как эвристический, так и практический интерес и могут быть использованы при разработке новых люминесцентных материалов.

Автореферат и опубликованные статьи соответствуют содержанию диссертации.

На основании вышеизложенного считаю, что диссертационная работа Левушкиной В.С. «Люминесцентные и структурные свойства смешанных кристаллофосфоров на основе сложных оксидов» соответствует специальности 01.04.05 – Оптика и отвечает требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор – В.С. Левушкина – заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05 – Оптика.

Официальный оппонент,
главный научный сотрудник
Института общей физики РАН им. А.М. Прохорова,
доктор физико-математических наук, профессор

В.А. Смирнов

Тел. +7 (915) 191-86-33, эл.почта: lisdennis@mail.ru

Подпись В.А. Смирнова заверяю

Ученый секретарь
Института общей физики РАН им. А.М. Прохорова,
доктор физико-математических наук

С.Н. Андреев

01.12.2016

