

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу **В.С. Левушкиной** «**ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ И СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА СМЕШАННЫХ КРИСТАЛЛОФОСФОРОВ НА ОСНОВЕ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ**», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, специальность 01.04.05 – оптика

Диссертация В.С. Левушкиной посвящена люминесцентным и структурным свойствам новых кристаллофосфоров на основе сложных оксидов. Для исследований выбраны твердые растворы со смешанными катионами иттрия и лютеция на основе боратов, фосфатов и ванадатов. Выбор данных веществ не случаен, поскольку эти материалы с каждым катионом в отдельности зарекомендовали себя как довольно эффективные люминофоры или сцинтилляторы. Актуальность темы определяется, прежде всего, тем, что возможности улучшения свойств люминесцентных материалов с одним лишь катионом близки к исчерпанию. Необходимость поиска новых материалов со смешанным составом, а также композиционных люминесцентных материалов, неоднократно обсуждалась на международных конференциях. С тех пор предпринималось несколько попыток пойти по пути создания люминесцентных материалов на основе кристаллофосфоров со смешанной структурой, и настоящая работа посвящена именно этой очень актуальной проблеме.

Главная сложность такого рода работы заключается в гигантском объёме исследований и получении огромного массива самых разнообразных экспериментальных данных. На наш взгляд, диссертанту удалось справиться с этим огромным объёмом работы, а самое главное, удалось осмыслить, структурировать и логично изложить собранный материал.

Следует особо отметить самостоятельный синтез диссертантом серии смешанных ванадатов иттрия-лютеция, при котором по ходу работы проводился анализ получаемых материалов и корректировался режим отжига для улучшения структуры твёрдого раствора. Таким образом, Виктория Сергеевна Левушкина проявила себя как специалист широкого профиля, овладев не только оптическими и люминесцентными методами, но и арсеналом материаловедческих инструментов (синтез и характеристика образцов по рентгеноструктурным данным, Рамановским спектрам и с помощью ряда других методов).

Цель её диссертации — определить влияние кристаллической структуры и особенностей электронной структуры, а также длины разлета носителей заряда, создаваемых при поглощении фотонов, на люминесцентные свойства исследуемых материалов и на перенос энергии возбуждения в них к центрам люминесценции. В работе исследованы как неактивированные, так и активированные ионами  $\text{Eu}^{3+}$  или  $\text{Ce}^{3+}$  кристаллофосфоры со смешанным катионным составом  $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{BO}_3$ ,  $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4$ , и  $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4$ . Выбор данных

материалов обоснован также наличием у них как общих структурных свойств, так и индивидуальных отличий, что облегчает и делает более убедительным анализ получаемых результатов.

Поставленная цель достигнута путём как оптических и люминесцентных, так и структурных исследований серий образцов.

Достоверность результатов обеспечена использованием современного оборудования, применением целого комплекса методов и подходов при исследовании материалов и процессов переноса энергии. Исследовалась структура соединений, элементный состав, однородность элементного состава в объёме образца, фазовый состав, оценивался размер частиц и степень их агломерирования. Люминесцентная спектроскопия применялась при возбуждении в широкой спектральной области от ультрафиолета до рентгена, включая спектроскопию с наносекундным временным разрешением. Исследовались как температурные зависимости стационарной люминесценции, так и кривые термовысвечивания и их спектральный состав. Для оценки качества полученных образцов использовались компьютерные расчёты, а также модельные подходы, разработанные коллегами (например, эмпирическая формула М. Брика). Результаты измерений и их анализ обсуждались с ведущими специалистами университета Клод Бернар Лион-1 (Франция), Тартуского университета (Эстония), Вроцлавского университета (Польша).

Всесторонний анализ и достоверность полученных результатов обеспечивают надёжность и обоснованность полученных диссертантом выводов. Отдельные замечания и вопросы по методике и данным ничуть не снижают качества всей работы в целом.

Новизна результатов и положений, вынесенных на защиту, определяется в первую очередь тем фактом, что многие результаты по боратам, фосфатам и ванадатам иттрия-лютеция получены впервые, да и сами материалы со смешанными катионами в большинстве своём синтезированы специально для настоящего исследования. Автором получены новые данные по влиянию активатора и катионного состава на неоднородность боратов, а также впервые продемонстрировано улучшение переноса энергии к центрам свечения в изученных материалах со смешанными катионами. Впервые показаны изменения ширины запрещённой зоны в фосфатах с переменным катионным составом, а также влияние смещения потолка зоны проводимости – на люминесценцию примесей и положение пиков термостимулированной люминесценции (ТСЛ).

Практическая значимость полученных результатов состоит в их потенциальном использовании для возможного улучшения свойств ряда люминесцентных материалов и сцинтилляторов посредством создания кристаллофосфоров со смешанными катионами на

той же основе, а также в применимости этих результатов для разработки новых соединений по типу смешанных кристаллофосфоров.

Основная часть результатов, изложенных в диссертации, опубликована в трёх работах, вышедших в реферируемых журналах (две в журнале «Физика твердого тела» и одна в «Journal of Luminescence»). Результаты доложены на ряде международных научных конференций.

Автореферат соответствует тексту диссертационной работы.

Диссертация написана в пяти главах.

**Первая глава** представляет собой обзор литературы по боратам, фосфатам и ванадатам лютеция либо иттрия. Кратко представлена история развития сцинтилляторов. Описаны известные модели и расчёты электронной структуры, исследования кристаллической структуры люминофоров на основе боратов, фосфатов и ванадатов. Описана проблема неоднофазности бората лютеция. Показано, что люминесценция таких примесей, как  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$ , изучена в этих материалах достаточно хорошо, в то время как данные по собственной люминесценции этих соединений противоречивы. Приведены основные модели и идеи механизмов, улучшающих передачу возбуждения от основного вещества к примесным центрам свечения в материалах со смешанными катионами. Обнаружено, что по смешанным ванадатам иттрия и лютеция существуют лишь единичные работы, а по смешанным боратам либо фосфатам иттрия-лютеция работ не найдено. Таким образом, анализ литературы подтвердил мотивацию и новизну проводимых исследований. **Вторая глава** посвящена описанию методик синтеза и анализа структуры полученных материалов, приведены списки исследованных образцов и даны их подробные характеристики. Описаны также многочисленные оптические, люминесцентные и термолюминесцентные установки, а также методики измерений, использованные в работе. Описана эмпирическая формула и расчётная модель, применявшиеся при оценках параметров кристаллической структуры и расчётах электронной структуры. **В третьей главе** исследуется структура и природа центров свечения смешанных кристаллофосфоров  $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_3$ , как беспримесных, так и легированных церием и европием. Показано, что с ростом  $x$  уменьшаются параметры решётки ватеритовой фазы, а также начинает дополнительно формироваться кальцитовая фаза, которой содержится не более 5%. Люминесценция беспримесных боратов в области 260 нм связывается со свечением автолокализованных экситонов (АЛЭ). Полосы при 290, 350, 450 нм связываются с люминесценцией дефектов кристаллической решётки, энергия которым передаётся преимущественно электронно-дырочными парами. Для люминесценции смешанных боратов с европием характерно как улучшение передачи энергии от основного вещества при  $x \leq 0.5$ , так и изменения в спектре люминесценции и ухудшение выхода люминесценции вследствие

попадания части европия на границу кальцитово́й фазы. Для церия выигрыша в люминофорах со смешанными катионами не получается, поскольку из-за уменьшения ширины запрещённой зоны и приближения возбуждённого состояния к дну зоны проводимости начинается безызлучательная дезактивация возбуждённого 5d состояния через ионизацию в зону проводимости. **В четвёртой главе** исследуются смешанные иттрий-лютециевые фосфаты. Изучены структура, люминесценция, спектры возбуждения люминесценции, температурные зависимости люминесценции и кривые ТСЛ как неактивированных, так и легированных церием и европием образцов. Показано, что смешанные фосфаты хорошо структурированы, представляют собой однородные и однофазные материалы. При плавном переходе от лютеция к иттрию происходит монотонное уменьшение ширины запрещённой зоны за счёт смещения дна зоны проводимости. Это приводит к температурному тушению люминесценции церия вследствие ионизации возбуждённого состояния церия из-за приближения его к дну зоны проводимости. Люминесценция  $\text{Eu}^{3+}$  подвержена разгоранию, а не тушению с ростом температуры, что связывается с тушением люминесценции конкурирующих за передачу энергии центров на дефектах решётки. Эффективность передачи энергии к европию зависит от переменного катионного состава, но разные методы и разные установки дают различные значения относительной концентрации катионов, при которой достигается оптимум. **В пятой главе** исследуются смешанные иттрий-лютециевые ванадаты  $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4$ . Серии этих образцов самостоятельно синтезированы и охарактеризованы диссертантом. Исследована структура полученных соединений, изучен фазовый состав. Исследована как люминесценция АЛЭ, так и свечение дефектов структуры. Изучена люминесценция, спектры возбуждения, температурные зависимости люминесценции и кривые ТСЛ как для преднамеренно не активированных ванадатов со смешанными катионами, так и для ванадатов, легированных европием. Формирование смешанных кристаллофосфоров подтверждается линейным уменьшением параметров кристаллической решетки  $a$  и  $c$ , а также линейным сдвигом частоты рамановских мод при увеличении значения  $x$ . Процедура отжига образцов была оптимизирована для получения наилучшей кристалличности и максимальной интенсивности люминесценции. Показано, что в люминофорах смешанного состава повышается выход как собственной, так и активаторной люминесценции. В случае  $\text{Eu}^{3+}$  эффект связан во многом с улучшением термической стабильности его люминесценции. Эффект ограничения разлёта носителей при термализации проявляется в ванадатах со смешанными катионами, и особенно заметен в случае переноса энергии к  $\text{Eu}^{3+}$ .

По работе имеется ряд замечаний.

1. При исследовании ТСЛ не приводится информация о дозе облучения.

2. На с. 46: «Далее полученные смеси были подвержены термической обработке в алюминиевых тиглях» — конечно же, имелось в виду «подвергнуты термической обработке в алундовых тиглях».

3. В работе ускорение кинетики затухания люминесценции АЛЭ с ростом плотности потока возбуждающих фотонов объясняется эффектом дипольного взаимодействия соседних экситонов, однако плотность возбуждения кажется недостаточной для проявления этого эффекта. Переход от  $10^{11}$  к  $10^{12}$  фотонов на  $\text{см}^2$  в секунду вряд ли сможет воздействовать на кинетику по этому механизму. Интересно было бы посмотреть, как растёт интенсивность люминесценции при таком увеличении потока возбуждающего света, какая тут нелинейность. Скорее всего, причина изменения кинетики в конкуренции, в передаче части энергии экситонами другим центрам свечения.

4. В  $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{BO}_3:\text{Ce}^{3+}$  интенсивность 5d-4f люминесценции ионов  $\text{Ce}^{3+}$  (дублет при 380 и 420 нм) уменьшается с увеличением  $x$  при возбуждении в области фундаментального поглощения. В работе это связывается с ионизацией возбуждённого состояния в зону проводимости. Из работы не ясно, проявляется ли это при внутрицентровом возбуждении.

5. Выводы о смещении дна зоны проводимости в фосфатах основываются на смещении пиков ТСЛ в образцах с церием и сохранении положения пиков ТСЛ в образцах с европием. Для того, чтобы делать такие выводы, необходимо быть уверенным, что церий отвечает за формирование дырочной ловушки, а европий — электронной. Имеются ли данные, собственные или же из литературы, где это было бы надёжно показано, например, методом ЭПР? Думается, было бы полезно такие данные привести для абсолютной убедительности.

6. При сравнении данных рисунков 5.7 и 5.9 не указана длина волны, на которой проводились измерения. Если это, например, 620 нм, то из сопоставления данных может следовать, что в спектре европия происходит перераспределение интенсивности между линиями.

7. На странице 75 утверждается, что «низкоэнергетический порог в спектре возбуждения УФ-люминесценции также сдвигается с увеличением температуры в область высоких энергий, следуя за смещением края ФП». Однако, из рисунка 3.5 очевидно, что смещение происходит в область низких энергий.

В работе имеется ряд опечаток и неудачных формулировок, которые не снижают значимости представленных в работе результатов.

Общее впечатление от диссертационной работы В.С. Левушкиной положительное, диссертант не только владеет мастерством экспериментатора-универсала, но и способен обобщить, проанализировать и изложить весьма объёмный и непростой материал. Диссертация удовлетворяет требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание

ученой степени кандидата наук согласно «Положению о порядке присуждения ученых степеней», утвержденному постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., а соискатель – Левушкина В.С. – заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05 – оптика.

Официальный оппонент  
с.н.с. Отдела люминесценции им. С.И. Вавилова  
ФГБУН Физический институт РАН  
кандидат физ.-мат. наук

Данилкин Михаил Игоревич  
05.12.2016

Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки  
Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН.  
119991 Москва, Ленинский проспект, д.53  
телефон рабочий +7(499)132-62-11  
[mihhail.danilkin@ya.ru](mailto:mihhail.danilkin@ya.ru)

Подпись Михаила Игоревича Данилкина удо  
Заместитель директора по научной работе  
Федерального государственного бюджетного  
учреждения науки  
Физического института им. П.Н. Лебедева  
Российской академии наук  
доктор физ.-мат. наук

Савинов Сергей Юрьевич  
05.12.2016

