

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки

«Института физики твердого тела Российской академии наук»

Член-корр. РАН, д.ф.-м.н.

Кведер В.В.



ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертацию 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.

Актуальность темы диссертации определяется, с одной стороны, тем, что диэлектрические кристаллы кристаллофосфоров являются в своем большинстве широкозонными, поэтому спектры возбуждения люминесценции, характеризующие электронные структуры таких материалов, приходятся преимущественно на не удобную для экспериментов область жесткого вакуумного ультрафиолета. Соответственно, информации о зонной структуре кристаллофосфоров по сравнению с полупроводниками существенно меньше и данная работа существенно пополняет недостаток фундаментальных знаний по этому вопросу. Еще один фундаментальный фактор актуальности темы – многообразие типов межатомных связей смешанных кристаллофосфоров. Поэтому исследование их структур способно внести важный вклад в понимание механизмов формирования кристаллов с такого рода связями. С другой стороны, данная работа имеет важное прикладное значение. В настоящее время под влиянием возрастающих требований нескольких направлений приборостроения активно ведется разработка новых сцинтилляционных материалов для физики высоких энергий, медицинской диагностики, систем безопасности. Повышение световыхода сцинтилляторов в последнее время продвигается по пути использования смешанных кристаллов, так как к настоящему времени накоплено значительное количество экспериментальных данных, свидетельствующих о том, что в самых различных

системах при образовании твердых растворов замещения $A_xB_{1-x}C$ максимальные значения квантового выхода люминесценции достигаются при промежуточных значениях x . Но модельные представления, объясняющие данный экспериментальный факт, пока не развиты.

В диссертационной работе Левушкиной В.С., посвященной исследованию люминесцентных и структурных свойств трех различных классов кристаллофосфоров на основе твердых растворов боратов, фосфатов и ванадатов иттрия и лютеция, предпринята попытка проанализировать указанные проблемы, исследуя такие факторы, влияющие на характеристики люминесценции, как кристаллическая структура и фазовый состав, особенности электронной структуры, относительное положение уровней центров свечения и зонных состояний матрицы. Такой подход хорошо соответствует изложенной выше актуальности темы.

Целью работы является определение влияния кристаллической структуры, длины разлета носителей заряда, создаваемых при поглощении фотонов, особенностей электронной структуры на люминесцентные свойства, а также на процессы переноса энергии возбуждения к центрам люминесценции в неактивированных и активированных ионами Eu^{3+} или Ce^{3+} кристаллофосфорах $Lu_xY_{1-x}BO_3$, $Lu_xY_{1-x}PO_4$, и $Lu_xY_{1-x}VO_4$.

Научная новизна диссертационной работы Левушкиной В.С. заключается в том, что для рассмотренных классов соединений $Lu_xY_{1-x}BO_3$, $Lu_xY_{1-x}PO_4$ и $Lu_xY_{1-x}VO_4$ с $0 \leq x \leq 1$, представляющих собой твердые растворы замещения, впервые систематически исследовано изменение люминесцентных и структурных свойств как чистых, так и активированных церием или европием кристаллофосфоров, с изменением x , характеризующего относительные содержания лютеция и иттрия. Впервые продемонстрировано, что значения x , для которых наблюдается максимальный выход люминесценции, могут не совпадать для собственной и активаторной люминесценции. Для установленного в работе по спектрам возбуждения увеличения ширины запрещенной зоны $Lu_xY_{1-x}PO_4$ с ростом x , по данным термостимулированной люминесценции активированных церием и европием образцов определено, что уширение происходит за счет смещения дна зоны проводимости.

Практическая значимость работы определяется тем, что полученные в ней результаты позволяют разработать способы повышения выхода люминесценции

практически важных люминофоров и сцинтилляторов, а также синтезировать новые соединения на основе смешанных кристаллов.

Результаты, полученные в работе, могут быть использованы в таких организациях, как МГУ имени М.В. Ломоносова, Институт общей физики имени А.М. Прохорова РАН, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Центральный научно-исследовательский институт химии и механики, НИЦ «Курчатовский институт», Объединенный институт ядерных исследований, учреждения «Росатома» и др.

Достоверность, обоснованность результатов и выводов определяются комплексным подходом, включающим структурные методы и методы люминесцентной спектроскопии, широким спектральным диапазоном возбуждения с использованием вакуумного ультрафиолета и рентгеновского излучения, позволившим исследовать процессы передачи энергии от матрицы центра свечения, применением моделирования с получением хорошего согласия экспериментальных и расчетных данных, использованием современной аппаратуры российских и зарубежных лабораторий.

Диссертация состоит из пяти глав введения, литературного обзора, описания техники эксперимента и объектов исследования, трех оригинальных глав, заключения и списка литературы. Объем работы составляет 176 страниц текста, включающих 88 рисунков, 11 таблиц и 164 ссылки на литературу.

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цели и задачи диссертационной работы, описаны научная новизна и практическая значимость, приведены положения, вносимые на защиту, представлена информация по апробации результатов и о личном вкладе автора.

В первой главе приведен литературный обзор исследований структурных и люминесцентных свойств и применения боратов, фосфатов, ванадатов с катионами иттрия или лютеция, изложены предложенные на данный момент модели для объяснения увеличения светового выхода в смешанных кристаллах, отмечены существующие пробелы в исследовании неактивированных соединений, смешанных кристаллов, в данных по электронной структуре исследуемых объектов, на основе чего сформулированы задачи исследований.

Во второй главе описаны объекты исследования, использованная экспериментальная аппаратура и методика исследований.

Главы с третьей по пятую посвящены исследованию структурных и люминесцентных свойств серий твердых растворов боратов, фосфатов и вандалов, соответственно. Изложенные в них результаты позволили автору сформулировать следующие основные положения, выносимые на защиту:

1. Смешанные кристаллофосфоры фосфатов и ванадатов кристаллизуются в структурном типе ксенотима, смешанные бораты - в структурном типе ватерита с наличием дополнительной кальцитовой фазы, начиная с $x = 0.5$ для $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_3:\text{Ce}^{3+}$ и с $x = 0.75$ для $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_3:\text{Eu}^{3+}$. Содержание кальцитовой фазы составляет не более 5%. Параметры кристаллической решетки смешанных боратов, фосфатов и ванадатов линейно уменьшаются с увеличением значения x .

2. Полосы собственной люминесценции в неактивированных $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_3$ при 260 нм и в $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4$ при 450 нм связаны со свечением автолокализованных экситонов, полосы при 290, 350, 450 нм в $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_3$ связаны с центрами свечения, сформированными с участием дефектов кристаллической структуры.

3. Ширина запрещенной зоны для $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_3$ составляет 7.5-7.8 эВ, для $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4 \sim 8.6-8.9$ эВ; для $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4 \sim 3.5-3.6$ эВ.

4. Зависимость интенсивности люминесценции Eu^{3+} в $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}$ от x обусловлена ограничением длины разлета генетически связанных электронов и дырок.

5. Ширина запрещенной зоны $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4$ растет с увеличением x за счет смещения электронных состояний дна зоны проводимости.

По диссертации имеются следующие **замечания**:

1. Приведенные экспериментальные данные по спектральным характеристикам представлены в относительных единицах, действующих только для конкретного набора спектров. Это не позволяет провести сравнение выхода люминесценции активированных и неактивированных соединений, а также разных классов соединений, исследованных в работе. В тексте диссертации такой сравнительный анализ также не проводится.

2. При сравнении температурной зависимости стационарной люминесценции фосфатов с кривыми термостимулированной люминесценции не приводятся данные по скорости нагрева, а также отсутствуют сведения по обратимости температурной зависимости

стационарной люминесценции. Это затрудняет использование представленных экспериментов для получения более точной информации об энергетических положениях ловушек и процессах рекомбинации электронных возбуждений.

3. При термодиффузионном синтезе ванадатов, как указано в описании методики, автором используется борная кислота в качестве катализатора. Но при этом не приводятся данные о влиянии бора на химический состав получающихся материалов при синтезе и последующих отжигах.

Но указанные замечания не влияют на высокую оценку работы в целом. Полученные в работе результаты обладают существенной новизной, а диссертация представляет собой законченное исследование, выполненное на высоком международном уровне. Основные результаты диссертации были представлены на 13 международных и российских конференциях и опубликованы в трех статьях в реферируемых журналах, рекомендованных ВАК. Автореферат диссертации объективно и полно отражает содержание диссертации, а вносимые на защиту положения соответствуют основным результатам.

Диссертация Левушкиной Виктории Сергеевны «Люминесцентные и структурные свойства смешанных кристаллофосфоров на основе сложных оксидов» удовлетворяет всем требованиям Положения о порядке присуждения степеней, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, а ее автор, несомненно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05 – Оптика.

Диссертационная работа Левушкиной В.С. обсуждена и одобрена на научном семинаре «Физика дефектов» в Институте физики твердого тела РАН 11 ноября 2016 года.

Отзыв подготовили:

Вед. научн.сотр. ЛСИ ИФТТ РАН д.ф.-м.н.

С

С.З. Шмурак

Вед. научн.сотр. ЛСДС ИФТТ РАН д.х.н.

✓

В.В. Кедров

Зав. лаб. ОПДК ИФТТ РАН к.ф.-м.н.

АА

Н.В. Классен

Отзыв утвержден на заседании Ученого совета ИФТТ РАН 28.11.2016, протокол № 21