

УТВЕРЖДАЮ:



зического факультета
ими М.В. Ломоносова

А.А. Федянин
проф. А.А. Федянин

«26» сентября 2016 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», физический факультет

Диссертация «Люминесцентные и структурные свойства смешанных кристаллофосфоров на основе сложных оксидов» выполнена на кафедре оптики, спектроскопии и физики наносистем физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова. В период подготовки диссертации соискатель Левушкина Виктория Сергеевна была аспиранткой физического факультета.

Левушкина В.С. закончила в 2013 г. физический факультет Московского Государственного Университета (МГУ) имени М.В. Ломоносова по специальности «Физика», и с 2013 г. по настоящее время является аспиранткой физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Справка о сдаче кандидатских экзаменов выдана в 2016 г. Московским Государственным Университетом им. М.В. Ломоносова. Научный руководитель – Каменских Ирина Александровна, к.ф.-м.н., доцент, основное место работы: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», физический факультет.

По итогам обсуждения принято следующее заключение:

Диссертационная работа Левушкиной В.С. посвящена изучению структурных и люминесцентных свойств твердых растворов замещения боратов, фосфатов и ванадатов иттрия и лутеция как номинально чистых, так и активированных церием или европием.

Целью диссертационной работы Левушкиной В.С. являлось 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 на центры люминесценции в неактивированных кристаллофосфорах $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{BO}_3$, $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4$, и $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4$ и активированных ионами Eu^{3+} или Ce^{3+} .

Актуальность работы обусловлена тем, что бораты, фосфаты и ванадаты иттрия и лутеция являются перспективными или уже зарекомендовавшими себя люминофорами, обладающими как превосходными люминесцентными свойствами, так и высокой химической, термической и радиационной стойкостью. Так, $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ применяется в качестве красного фосфора для цветного телевидения и в ртутных лампах высокого давления, $(\text{Y,Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$ используется в плазменных панелях, $\text{Li}_6\text{Re}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}$ ($\text{Re}=\text{Gd}, \text{Y}, \text{Lu}$) нашел применение в нейтронных детекторах. Использование смешанных соединений во многих случаях позволяет повысить выход люминесценции, хотя механизмы такого увеличения остаются на настоящий момент невыясненными.

Научная новизна работы определяется результатами, большинство из которых получено впервые. В частности, впервые систематически исследованы структурные и люминесцентные свойства серий твердых растворов замещения $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_3$, $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4$ и $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4$ с $0 \leq x \leq 1$ как чистых, так и активированных Се или Еu, причем серия ванадатов синтезирована самой аспиранткой. Впервые по данным термостимулированной люминесценции и спектрам возбуждения люминесценции продемонстрировано изменение электронной структуры люминофоров $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4$ с изменением x . Впервые показано, что в сериях твердых растворов максимальный выход собственной и активаторной люминесценции могут наблюдаться при разных значениях x .

Основные новые результаты диссертационной работы:

1. Показано, что твердые растворы $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_3$, $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4$ и $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4$ при значениях $0 < x < 1$ имеют ту же кристаллическую структуру, что и соединения с $x=0$ и $x=1$: фосфаты и ванадаты кристаллизуются в структурном типе ксенотима, бораты - в структурном типе ватерита с наличием дополнительной кальцитовой фазы, проявляющейся при $x > 0.5$. Параметры кристаллической решетки исследованных соединений линейно уменьшаются с увеличением значения x .

2. В неактивированных фосфатах собственная люминесценция не наблюдается вплоть до 5 К, тогда как собственная люминесценция в неактивированных образцах $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_3$ наблюдается при 260 нм, а в $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4$ при 450 нм и связана со свечением автолокализованных экситонов, а полосы при 290, 350, 450 в $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_3$, которые возбуждаются в области прозрачности матрицы, связаны с дефектами кристаллической структуры.

3. Для твердых растворов $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4$ методом термостимулированной люминесценции показано, что энергия активации дырочных ловушек не зависит от x , в то время как энергия активации электронных ловушек растет с увеличением x , что указывает на смещение электронных состояний дна зоны проводимости в сторону больших энергий с ростом x .

4. На примере $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}$ показана корреляция спектральной зависимости квантового выхода люминесценции при возбуждении в области создания разделенных электронно-дырочных пар с выходом рентгенолюминесценции для различных x .

5. Показано, что для всех исследованных систем можно достичь увеличения выхода как собственной, так и активаторной люминесценции путем выбора оптимального значения x . Для каждой из исследованных систем идентифицированы физические процессы, определяющие оптимальное значение x .

Личный вклад автора в получении представленных результатов заключается в самостоятельном синтезе одной из серий образцов, проведении большинства измерений, в анализе и интерпретации результатов измерений, подготовке публикаций, представлении материалов диссертации на конференциях.

Достоверность экспериментальных результатов обеспечивается использованием современного оборудования, применением обширного комплекса методов при исследовании выбранных систем, включающего структурные методы, люминесцентную спектроскопию при возбуждении в широкой спектральной области от ультрафиолета до рентгена, а также применение люминесцентной спектроскопии с наносекундным временным разрешением. Результаты измерений и их анализ обсуждались с ведущими специалистами университета Клод Бернар Лион-1 (Франция), Тартуского университета (Эстония), Вроцлавского университета (Польша).

Практическая значимость работы состоит в возможности использования полученных результатов для улучшения свойств уже используемых люминофоров и сцинтилляторов

посредством создания смешанных кристаллов на их основе, а также для разработки новых соединений на основе смешанных кристаллов.

Апробация работы

Содержание диссертации полностью отражено в 16 научных публикациях, из которых 3 – статьи в реферируемых российских и зарубежных журналах и 13 – тезисы докладов на российских и международных конференциях.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

Статьи в рецензируемых журналах:

1. Д.А. Спасский, В.С. Левушкина, В.В. Михайлин, Б.И. Заднепровский, М.С. Третьякова. Люминесценция боратов с катионами иттрия и лютеция // Физика твердого тела. – 2013 – т. 55, №1 – 134-142.
2. В.С. Левушкина, В.В. Михайлин, Д.А. Спасский, Б.И. Заднепровский, М.С. Третьякова. Люминесцентные свойства твердых растворов боратов, легированных редкоземельными ионами // Физика твердого тела. – 2014 – т. 56, №1 – 2176-2186.
3. Levushkina V.S., Spassky D.A., Aleksanyan E.M., Brik M.G., Tretyakova M.S., Zadneprovski B.I., Belsky A.N. Bandgap engineering of the $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4$ mixed crystals// Journal of Luminescence. – 2016 – V. 171. – 33-39.

Тезисы докладов на международных конференциях, где были представлены наиболее значимые результаты работы:

1. Левушкина В.С., Спасский Д.А., Третьякова М.С., Заднепровский Б.И. Исследование процессов, оказывающих влияние на эффективность переноса энергии на люминесцентные свойства в твердых растворах боратов $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{BO}_3$ // Тезисы международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2011», МГУ, Москва, р. 23-25 (2011).
2. Spassky D.A., Levushkina V.S., Mikhailin V.V., Tretyakova M.S., Zadneprovski B.I. Energy transfer in $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{BO}_3:\text{RE}^{3+}$ (RE = Eu, Ce) solid solutions // Abstracts of the Satellite workshop of the Int. Conf. "Functional Materials" (ICFM'2011) Simferopol, DIP, Ukraine, p. 415 (2011).
3. Левушкина В.С., Спасский Д.А., Михайлин В.В., Третьякова М.С., Заднепровский Б.И. Проявление эффекта кластеризации в твердых растворах боратов $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$ // Тезисы международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2012», МГУ, Москва, р. 184 (2012).
4. Левушкина В.С., Спасский Д.А., Третьякова М.С., Заднепровский Б.И. Люминесцентные свойства твердых растворов $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{BO}_3:\text{RE}^{3+}$ (RE=Eu,Ce)// Сборник тезисов Национальной молодежной конференции "Инновационные аспекты фундаментальных исследований по актуальным проблемам физики ", Москва, Россия, р.57 (2011).
5. Левушкина В.С., Спасский Д.А., Михайлин В.В., Третьякова М.С., Заднепровский Б.И., Люминесцентные свойства $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$ // Сборник тезисов конференции «Ломоносовские чтения», Москва, Россия, р.21-23 (2011).
6. Levushkina V.S, Spassky D.A., Tretyakova M.S., Zadneprovski B.I., Influence of clustering on the luminescent properties of solid solutions of borates $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$ // Abstracts book of the Third International Conference "Engineering for Scintillation Materials and Radiation Technology", Dubna, Russia, p.34-35 (2012).
7. Levushkina V.S, Spassky D.A., Tretyakova M.S., Zadneprovski B.I., Luminescent properties of solid solutions of borates $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{BO}_3:\text{RE}^{3+}$ (RE = Eu, Ce)// Abstracts book of the Third International Conference "Engineering for Scintillation Materials and Radiation Technology", Dubna, Russia, p.23-24 (2012).

8. Levushkina V.S, Spassky D.A., Mikhailin V.V., Tretyakova M.S., Zadneprovski B.I., Kamenskikh I.A., Luminescent Properties and Energy Transfer in $Y_xLu_{1-x}PO_4:Re^{3+}$ (Re = Eu, Ce) Solid Solutions // Abstracts book of International Conference «Functional Materials and Nanotechnologies», Tartu, Estonia, p. PO-87 (2013).
9. Spassky D., Omelkov S., Mägi H., Levushkina V., Mikhailin V., Krutyak N., Tupitsyna I., Dubovik A., Yakubovskaya A., Belsky A., Tretyakova M., Zadneprovski B, The modification of energy transfer in the solid solutions of tungstates and RE-doped borates // Abstracts book of the International conference on Advanced Scintillation Materials (ASM2013), Kharkov, Ukraine, p.24 (2013).
10. Levushkina V.S., Spassky D.A., Aleksanyan E.M., Brik M.G., Tretyakova M.S., Zadneprovski B.I., Thermostimulated Luminescence (TSL) and Temperature Studies of the $Lu_xY_{1-x}PO_4:Ce^{3+}$ Solid Solution // Proceedings of the Joint 12th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity (RCBJSF-12) and 9th annual International Conference Functional Materials and Nanotechnologies (FM&NT), Riga, Latvia, p.394 (2014).
11. Levushkina V.S., Spassky D.A., Brik M.G., Tretyakova M.S., Zadneprovski B.I., Spectroscopic study of complex oxides solid solutions $Lu_xY_{1-x}PO_4:Ce^{3+}$ // Abstracts book of the 17 th International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter (ICL2014), Wroclaw, Poland, p.207 (2014).
12. Levushkina V.S., Spassky D.A., Madej A., Zych E. Radio- and Photoluminescence of Mixed Vanadates $Lu_xY_{1-x}VO_4:Eu^3$ // Abstracts book of the 9th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUMDETR 2015), , Tartu, Estonia, p.Tu-P-15 (2015).
13. Levushkina V.S., Spassky D.A. Bartosiewicz K., Nikl M., Babin V., Brik M.G., Zych E., Madej A. Band-gap modification in the mixed crystals $Lu_xY_{1-x}VO_4$ // Abstract book of 6th International Conference on Excites States of Transitions Elements (ESTE 2016), Polanica-Zdroj, Poland, P87 (2016).

Все вышеперечисленные опубликованные работы соответствуют теме диссертации и полностью отражают её содержание, а сама диссертация соответствует специальности 01.04.05 – оптика.

Основные положения и результаты диссертации докладывались Левушкиной В.С. на российских и международных конференциях:

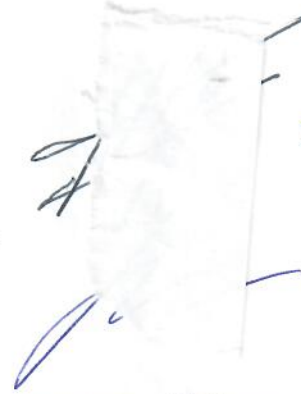
1. 5^{ая} молодежная конференция «Инновационные аспекты фундаментальных исследований по актуальным проблемам физики», Москва, Россия, 2011;
2. Конференция «Ломоносовские чтения», Москва, Россия, ноябрь 2011 г.;
3. Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов», Москва, Россия, 2011 и 2012 гг.;
4. 3^{ья} Международная конференция «Инженерия сцинтилляционных материалов и радиационные технологии» (ИСМАРТ 2012), Дубна, Россия, 2012 г.;
5. International Conference Functional Materials and Nanotechnologies (FM&NT), Tartu, Estonia, 2013, Riga, Latvia, 2014;
6. International conference on Advanced Scintillation Materials ASM2013, Kharkov, Ukraine, 2013.;
7. 17th International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter (ICL2014), Wroclaw, Poland, 2014;
8. 9th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUMDETR 2015), Tartu, Estonia, 2015;
9. 6th International Conference on Excites States of Transitions Elements (ESTE 2016), Polanica-Zdroj, Poland, 2016.

Диссертация «Люминесцентные и структурные свойства смешанных кристаллофосфоров на основе сложных оксидов» Левушкиной Виктории Сергеевны рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05 – оптика.

Заключение принято на заседании кафедры оптики, спектроскопии и физики наносистем физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

Присутствовало на заседании 19 чел. Результаты голосования: «за» - 19, «против» - 0, «воздержалось» - 0, протокол № 12 от «21» сентября 2016 г.

Зам.зав. кафедрой оптики, спектроскопии
и физики наносистем
профессор



П.В. Короленко

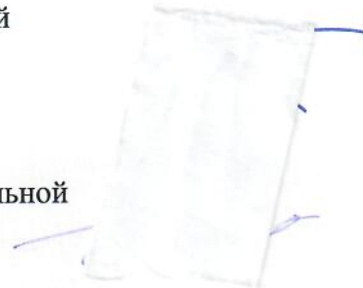
Ученый секретарь кафедры оптики, спектроскопии
и физики наносистем
доцент

О.М. Вохник

Заключение рассмотрено и утверждено на заседании Учёного совета Отделения экспериментальной и теоретической физики физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова,

Протокол 3 от «22...» сентября 2016 г.

Заведующий Отделением экспериментальной
и теоретической физики
профессор



Б.И. Садовников

Учёный секретарь Отделения экспериментальной
и теоретической физики
доцент

Б.И. Волков