

ОТЗЫВ

официального оппонента доктора физико-математических наук, специалиста

Колесникова Ильи Евгеньевича на диссертационную работу Цай Миншэна «Исследование структурных и люминесцентных свойств перовскитных люминофоров BaScO_2F , легированных ионами висмута и европия» представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности

1.3.8 – Физика конденсированного состояния

В диссертации Цай Миншэна представлены результаты исследований структурных и люминесцентных свойств перовскитных люминофоров BaScO_2F , легированных ионами висмута и европия с целью установления закономерностей влияния катионного замещения, примесных центров на структуру, процессы передачи энергии возбуждения, светоизлучающие и светотехнические характеристики перовскитных люминофоров состава BaScO_2F .

Актуальность. Белые светодиоды стали новыми источниками света для освещения и подсветки дисплеев в 21 веке. Получение белых светодиодных источников света достигается применением люминофорных покрытий, преобразующих синее излучение светодиодного чипа и желтого люминофора YAG:Ce^{3+} или возбуждение светодиодного чипа ближнего ультрафиолета (360 – 420 нм) и смешанных красно-зелено-синих люминофоров. Однако при таком подходе проявляется недостаток в спектре свечения спектральной компоненты в диапазоне 480 – 520 нм, что снижает общий уровень цветопередачи. Разработка и исследование новых типов люминофоров с люминесценцией в «голубой» области спектра является важным направлением в развитии белых светодиодов. Как правило, люминофоры состоят из основы – матрицы люминофора, определяющей кристаллическую структуру и активаторов – примесных центров, ответственных за светоизлучающие свойства люминофора. Сочетание свойств матрица/активатор напрямую влияет на люминесцентные свойства, включая эффективность преобразования излучения, длину волны излучения, термическую стабильность и форму спектров свечения. Таким образом, исследование процессов и подходов по направленному изменению микроокружения в перовскитном люминофоре, оценке спектрально-люминесцентных и светотехнических характеристик имеет существенное значение.

Методология исследований основана на понятном концептуальном изложении целей, задач, содержания и выборе методов исследования. Работа носит в основном экспериментальный характер. Для решения поставленных задач выбраны современные методы оптических исследований с использованием сканирующей, просвечивающей электронной микроскопии и фотолюминесцентной спектроскопии. Обработка результатов измерений производилась с помощью инженерных программ обработки данных Origin.

Новизна. Все результаты приведенных в работе исследований безусловно являются новыми и выполнены либо впервые, либо получены в результате более точных измерений или дополнены анализом, основанным на самых современных представлениях о физических процессах, вызывающих люминесценцию. Наиболее значимые результаты приведены в защищаемых положениях.

Детально изучены спектрально-кинетические характеристики люминофора BaScO_2F , легированного ионами Bi^{3+} . Определено влияние компенсации заряда катионами Na^+ , K^+ и Rb^+ на люминесцентные свойства и термическую стабильность перовскитных

люминофоров $\text{BaScO}_2\text{F}:\text{Bi}^{3+}$. С использованием подхода катионного замещения были синтезированы перовскитные люминофоры состава $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{ScO}_2\text{F}: 0,001\text{Bi}^{3+}; 0,001\text{K}^+$ ($x = 0 - 0,12$ моль%) для разработки светодиодов полного спектра излучения. Подробно исследованы факторы, влияющие на структурные изменения, люминесцентные свойства и термостойкость перовскитного люминофора BaScO_2F , со-легированного ионами Eu^{2+} и Bi^{3+} .

Значимость проведенных исследований расширяют представления о процессах, влияющих на светоизлучающие и светотехнические характеристики ионов Bi^{3+} при компенсации заряда катионами Na^+ , K^+ и Rb^+ в перовскитном люминофоре BaScO_2F . Легирование ионами Ca^{2+} , используя подход замещения катионов в люминофорах состава $\text{BaScO}_2\text{F}:\text{Bi}^{3+}, \text{K}^+$, позволяет повысить светоотдачу и термическую стабильность. Полученные результаты углубляют понимание механизмов влияния добавок Bi^{3+} и Eu^{2+} на структуру матрицы и центр люминесценции в перовскитных люминофорах. Практическая значимость состоит в том, что разработаны принципы и подходы по созданию оксифторидных перовскитных люминофоров состава $(\text{Ba}, \text{Ca})\text{ScO}_2\text{F}:\text{Bi}^{3+}, \text{K}^+$ для источников белого света с улучшенной цветопередачей с потенциалом применения в качестве подсветки дисплеев с широкой цветовой гаммой. Разработаны способы получения стабильных люминофоров $(\text{Ba}, \text{Ca})\text{ScO}_2\text{F}:\text{Bi}^{3+}, \text{K}^+$ со-со-легированных ионами Eu^{2+} в оптимальных концентрациях, обеспечивающие возможность синтеза эффективных светоизлучающих маркеров для защиты от подделок путем изменения спектрального состава излучения при различных энергиях возбуждения.

Апробация. Основные результаты докладывались и обсуждались на 6 международных конференциях и опубликованы в 4 статьях, индексируемых в зарубежных базах данных Web of Science и Scopus. Автореферат полностью отражает содержание диссертации и опубликованных работ, а положения, выносимые на защиту, полностью подтверждены экспериментальными и теоретическими изысканиями.

Защищаемые положения. В защищаемых положениях сформулированы наиболее важные результаты, полученные в диссертационной работе. Анализ свидетельствует об их полной обоснованности.

1. В перовскитных люминофорах $\text{BaScO}_2\text{F}:\text{Bi}^{3+}$, легированных ионами K^+ наблюдается повышение интенсивности излучения на 34,4% и улучшение термической стабильности, обусловленной влиянием компенсации заряда, что позволяет формировать источники белого света с повышенным индексом цветопередачи. Защищаемое положение достаточно подробно подтверждено полученными экспериментальными результатами.

2. Увеличение концентрации ионов Ca^{2+} (от 0 до 0,06 моль. %) в перовскитной матрице $(\text{Ba}, \text{Ca})\text{ScO}_2\text{F}:\text{Bi}^{3+}$ приводит к увеличению интенсивности излучения в 2,5 раза по сравнению с нелегированными люминофорами с длинноволновым смещением спектра излучения от 504 нм до 510 нм, обеспечивая термическую стабильность за счет «эффекта сжатия» элементарной ячейки и увеличения расщепления кристаллического поля Bi^{3+} .

Положение подтверждено большим объемом экспериментальных данных.

3. Со-легирование ионами европия Eu^{2+} в количестве 0,02 моль. % оксифторидного перовскитного люминофора $(\text{Ba}, \text{Ca})\text{ScO}_2\text{F}:\text{Bi}^{3+}; \text{K}^+$ приводит к перестраиванию излучения в спектральном диапазоне от 400 нм до 600 нм за счет возможного канала передачи энергии между ионами европия и висмута.

Степень обоснованности результатов исследований.

Достоверность результатов исследований и выводов подтверждается выбранной и обоснованной методологией достижения поставленной цели, применением разнообразных современных методов исследования, интерпретацией результатов исследований на основе общепринятых представлений о физических процессах в твердых телах и корректным сравнением собственных исследований с результатами других авторов. Достоверность подтверждается также тем, что все результаты опубликованы в высокорейтинговых журналах, в которых прошли тщательную и всестороннюю экспертизу.

Структура и объем работы. Диссертация построена в традиционном стиле и состоит из введения (общая характеристика работы), пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы из 213 наименований. Работа содержит 127 страниц текста, 62 рисунка, 11 таблиц. Объем диссертации достаточен, структура и содержание построены логично.

Содержание диссертации.

Во введении сформулированы цели и задачи диссертации, кратко представлена актуальность исследований, степень разработанности темы, показана научная и практическая значимость результатов работы, основные защищаемые положения, новизна исследований, сформулированы задачи и определена методология исследований для достижения цели работы.

В первой главе представлен обзор литературы по теме диссертации, кратко излагается состояние исследований перовскитных люминофоров, сделан анализ результатов исследований структурных и люминесцентных свойств перовскитных люминофоров и влияния микроокружения на светоизлучающие характеристики, приведены основные сведения о люминофорах для них, электронное строение и механизмы возбуждения люминесценции ионов Bi^{3+} и Eu^{2+} в различных перовскитных матрицах. Рассматриваются методы синтеза люминофоров со структурой перовскита.

Во второй главе описаны методы синтеза и исследования люминофоров. Представлен спектр использованного современного оборудования, позволяющего проводить анализ кристаллической структуры, элементного состава, спектров поглощения, стационарных и кинетических характеристик фотолюминесценции.

В третьей главе представлены результаты исследований фазового состава, люминесцентных характеристик люминофоров BaScO_2F , легированных Na^+ , K^+ , Rb^+ и Bi^{3+} . Убедительно показано, что благодаря включению Na^+ , K^+ и Rb^+ интенсивность излучения образцов может быть улучшена примерно на 27,3%; 34,4% и 10,8% соответственно благодаря эффекту компенсации заряда. В люминофорах, легированных Na, K и Rb, наблюдалась улучшенная термическая стабильность. Устройство с w-светодиодом полного спектра с $\text{Ra} = 96,4$ и $\text{CCT} = 4434 \text{ K}$ разработано путем упаковки синтезированного порошка $\text{Ba}_{0,998}\text{ScO}_2\text{F}:0,001\text{Bi}^{3+}$, $0,001\text{K}^+$ и коммерческих образцов BaM:Eu^{2+} ; YAG:Ce^{3+} и $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ на кристалле с длиной волны люминесценции 360 нм. Полученный результат является весьма многообещающим и свидетельствует о важном влиянии люминофора $\text{BaScO}_2\text{F}:\text{Bi}^{3+},\text{K}^+$ на закрытие голубого промежутка для создания белого светодиода.

Четвертая глава содержит результаты исследования синтезированных перовскитных люминофоров $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{ScO}_2\text{F}:0,001\text{Bi}^{3+}$, $0,001\text{K}^+$. Замещение ионов Ba^{2+} более мелкими ионами Ca^{2+} приводит к сжатию кристаллической решетки и, как следствие, к увеличению уровня расщепления кристаллического поля, что в свою очередь повышает интенсивность люминесценции и термическую стабильность образцов

(Ba,Ca)ScO₂F:Bi³⁺,K⁺. Также, было изготовлено устройство w-LED с широкой цветовой гаммой 110% NTSC.

В пятой главе представлены результаты исследования структуры и люминесцентных свойств новых перовскитных люминофоров на основе (Ba,Ca)ScO₂F:Eu²⁺,Bi³⁺,K⁺. Показано, что относительная интенсивность двойного излучения, достигающего максимума на 479 и 509 нм, может регулироваться путем изменения концентрации ионов-активаторов Bi³⁺ и Eu²⁺. Эти результаты свидетельствуют о том, что соединение (Ba,Ca)ScO₂F:Eu²⁺,Bi³⁺,K⁺ является перспективным материалом для флуоресцентной защиты от подделок.

В заключении диссертации сделано краткое обобщение результатов исследований. Выводы отражают все результаты исследований и достаточно аргументированы.

Диссертационная работа изложена в основном грамотным техническим языком, аккуратно оформлена и содержит достаточное количество иллюстрационного материала.

При прочтении диссертационной работы возникли **следующие вопросы:**

1. Проводилось ли в работе подтверждение концентрации легирующих ионов (Bi, Eu, K, Na, Rb)? Для определения использованных малых концентраций (~0.001) требуются достаточно специфические экспериментальные методы, например, атомно-эмиссионная спектроскопия.

2. С чем может быть связана стабилизация интегральной интенсивности люминесценции при температурах 350-400K?

3. В теории Декстера кроме перекрывания спектров люминесценции донора и спектра поглощения акцептора необходимо перекрывание волновых функций (т.е. донор и акцептор должны находиться близко <5Å). Соблюдается ли это условие для ионов Eu²⁺ и Bi³⁺ в люминофорах Ba_{0,94}Ca_{0,06}ScO₂F:Eu²⁺, Bi³⁺, K⁺?

4. Почему для расчета эффективности передачи энергии (η_{TE}) Eu²⁺→Bi³⁺ была выбрана формула, основанная на интенсивностях люминесценции, а не на временах жизни донорной и солегирированной системы?

5. В работе представлено значение эффективности передачи энергии (η_{TE}) Eu²⁺→Bi³⁺ в люминофорах Ba_{0,94}Ca_{0,06}ScO₂F:Eu²⁺, Bi³⁺, K⁺, которое составляет 31%. Как изменяется величина η_{TE} при изменении концентрации ионов Bi³⁺ в данных люминофорах?

Перечисленные замечания носят частный характер и не снижают общей высокой оценки представленных в диссертации результатов исследований и их значимости для науки и практики. Диссертация обладает внутренним единством и целостностью, содержит решение важных научных задач, имеющих значение для развития физики конденсированного состояния вещества, и свидетельствует о личном вкладе автора диссертации в науку. Основные результаты диссертации отражены в 4 высокорейтинговых научных статьях первого и второго квартилей, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus. Содержание автореферата полностью соответствует содержанию диссертационной работы.

Соответствие диссертации критериям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней.

Название и содержание диссертации соответствуют научной специальности 1.3.8 - физика конденсированного состояния. Основные результаты диссертации опубликованы в

российских и международных научных журналах, доложены на международных научных конференциях. Автореферат правильно передает содержание диссертации.

На основании вышеизложенного считаю, что диссертация Цай Миншэна удовлетворяет требованиям п. 2.1 «Порядка присуждения ученых степеней в Национальном исследовательском Томском политехническом университете», предъявляемым к кандидатским диссертациям», а ее автор Цай Миншэн **заслуживает присуждения** искомой ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния.

Я, Колесников Илья Евгеньевич, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Официальный оппонент И. Колесников Колесников Илья Евгеньевич

Подпись Колесникова Ильи Евгеньевича заверяю:

01.04.2024



Колесников Илья Евгеньевич — доктор физико-математических наук по специальности 01.04.05, оптика, специалист Ресурсного центра «Оптические и лазерные методы исследования вещества», Научный парк, Санкт-Петербургский государственный университет.

Санкт-Петербургский государственный университет

Адрес: 199034, г. Санкт-Петербург, Университетская набережная, д. 7–9

Тел.: +7 (812) 363-60-00 доп. 5823

e-mail: ilya.kolesnikov@spbu.ru