

ОТЗЫВ

официального оппонента доктора физико-математических наук, профессора Михайлова Михаила Михайловича 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

Актуальность. Оксиды со структурой перовскита ABO_3 в настоящее время находят широкое применение в различных областях техники от функциональных элементов электроники и спинтроники до твердотельных оксидных топливных элементов. Многие характеристики перовскитоподобных оксидов, такие как электронная и ионная проводимость, диэлектрическая проницаемость, значения магнитного и электрического моментов, являются высокочувствительными к стехиометрии состава и к любым структурным изменениям соединений ABO_3 . Реализация тех или иных физико-химических свойств осуществляется либо в идеальной стехиометричной, не содержащей дефектов кристаллической структуре, либо в структуре с дефектами, искусственно созданными за счет замещения катионов в позициях А и В. Особый интерес представляет гетеровалентное замещение катионов в структуре ABO_3 в процессе которого необходима зарядовая компенсация в решетке, осуществляемая за счет появления большого количества подвижных кислородных вакансий, что приводит к формированию в структуре смешанной кислородно-ионной и электронной проводимости.

Повышенный интерес к этим соединениям связан с перспективой их использования для создания функциональных светоизлучающих устройств. Люминофоры, активированные ионами европия и висмута, постепенно находят применение в области разработки светоизлучающих преобразователей излучения с улучшенным индексом цветопередачи, дисплеях, люминесцирующих покрытий для защиты от подделок различных изделий.

В связи с этим разработка новых составов, исследование структурных и люминесцентных свойств перовскитных люминофоров на основе BaScO_2F , легированных ионами висмута и европия для различных областей науки и техники является актуальной задачей.

Методология. Проведенные исследования основаны на применении современных спектральных люминесцентных и оптико-абсорбционных приборов. Для анализа фазовых и структурных характеристик порошков люминофоров и их морфологии использовали методики рентгеноструктурного анализа, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. Методы фотолюминесцентной спектроскопии

применяли для исследования спектрально-кинетических характеристик, синтезированных перовскитных люминофоров.

Новизна. Все представленные в диссертации результаты обладают явными признаками новизны.

Методом твердофазной реакции синтезирована серия перовскитных люминофоров составов BaScO_2F , активированных ионами висмута. Полученные результаты показывают, что ионы Bi^{3+} занимают позиции Ba^{2+} в кристаллической решетке люминофора $\text{BaScO}_2\text{F}:\text{Bi}^{3+}$, формируя спектр свечения в диапазоне 450-600 нм с максимумом при 506 нм при возбуждении квантами с длиной волны 360 нм. Изучено влияние компенсации заряда ионами Na^+ , K^+ и Rb^+ на люминесцентные свойства и термическую стабильность люминофоров состава $\text{BaScO}_2\text{F}:\text{Bi}^{3+}$.

В работе показано, что в перовскитных люминофорах состава $(\text{Ba,Ca})\text{ScO}_2\text{F}:\text{Bi}^{3+}$, K^+ путем направленного изменения микроструктуры матрицы ионами Ca^{2+} , замещающими ионы Ba^{2+} , наблюдается искажение кристаллической решетки, что приводит к увеличению уровня расщепления кристаллического поля, влияющего на повышение интенсивности люминесценции и термической стабильности.

При со-активации ионами европия синтезированы серии люминофоров состава $(\text{Ba,Ca})\text{ScO}_2\text{F}:\text{Eu}^{2+}$, Bi^{3+} , K^+ , демонстрирующие эффективные перестраиваемые светоизлучающие характеристики в спектральном диапазоне 450-650 нм при различных длинах волн возбуждения (320-415 нм). Установлены механизмы передачи энергии между ионами $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Bi}^{3+}$, определяющие возможность регулирования спектрального состава излучения синтезированных люминофоров.

Значимость.

На основании выполненных исследований были разработаны научные основы технологии получения порошков перовскитных люминофоров на основе BaScO_2F , легированных ионами висмута и европия с требуемой микроструктурой для различных применений.

Полученные в работе результаты расширяют представления о механизмах формирования дефектной структуры и углубляют понимание физики электронно-оптических явлений в оксидных перовскитных порошковых люминофорах. Установленные закономерности представляют собой научную основу для создания новых функциональных светоизлучающих устройств на перовскитной основе.

Разработаны принципы и подходы по созданию источников белого света с улучшенной цветопередачей (индекс цветопередачи более 97) на основе $(\text{Ba,Ca})\text{ScO}_2\text{F}:\text{Bi}^{3+}$, K^+ с потенциалом применения для подсветки LED дисплеев с широкой цветовой гаммой 110% (телевизионного стандарта).

Разработаны способы получения стабильных люминофоров $(\text{Ba,Ca})\text{ScO}_2\text{F}:\text{Bi}^{3+}$, K^+ со-активированных ионами Eu^{2+} , обеспечивающие

уровень защиты от подделок, путем изменения спектрального состава излучения.

Апробация. Основные результаты научного исследования докладывались и обсуждались на 6 международных конференциях. Работы, составившие основу научно-квалификационной работы, опубликованы в 4-х международных научных журналах первого и второго квартилей, индексируемых международными базами данных Web of Science и Scopus.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации и опубликованных работ.

Степень обоснованности результатов исследований. Достоверность результатов исследований и выводов подтверждается выбранной и обоснованной методологией (концептуальное изложение целей, задач, содержания и методов исследования). В работе использован большой набор современных структурных, морфологических и спектральных методов исследования. Для интерпретации экспериментальных результатов использованы общепринятые представления о физических процессах, проведено корректное сравнение с результатами других авторов. Достоверность полученных результатов подтверждается и тем, что они в полной мере опубликованы в высокорейтинговых журналах по профилю диссертации.

Защищаемые положения. В защищаемых положениях сформулированы наиболее важные результаты исследований. 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. Положение подтверждено экспериментально.

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

Положение подтверждено многократными экспериментальными данными.

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

Структура и объем работы. Диссертационная работа включает введение, 5 глав и заключение, содержит список литературы из 213 наименований.

Работа содержит 127 страниц текста, 11 таблиц и 62 рисунка. Структура и содержание обладают внутренним единством.

Содержание диссертации.

Во введении дано обоснование цели и задач диссертационной работы, ее актуальности и новизны, степени разработанности темы, научной и практической значимости полученных результатов, сформулированы защищаемые положения и определена методология исследований.

В первой главе представлен обзор литературы по теме диссертации. Сделан анализ состояния исследований перовскитных люминофоров, приведены основные сведения об электронном строении и механизмах возбуждения люминесценции ионов Bi^{3+} и Eu^{2+} в различных перовскитных матрицах. Выполнен анализ результатов исследований структурных и люминесцентных свойств перовскитных люминофоров и влияния микроокружения на светоизлучающие характеристики. Рассмотрены методы синтеза люминофоров со структурой перовскита.

Во второй главе описан используемый способ высокотемпературного твердофазного синтеза люминофоров и описаны методы исследования и анализа их свойств.

В третьей главе диссертации приведены результаты экспериментальных исследований структуры, фазового состава, люминесцентных и светотехнических характеристик люминофоров BaScO_2F , легированных ионами Na^+ , K^+ , Rb^+ и Bi^{3+} . Ионы Bi^{3+} занимают позиции Ba^{2+} в люминофоре BaScO_2F : Bi^{3+} с голубым излучением с максимумом при 506 нм при возбуждении квантами на длинах волн 415 или 360 нм. Включение ионов Na^+ , K^+ и Rb^+ благодаря эффекту компенсации заряда приводит к увеличению интенсивности излучения перовскитных люминофоров на 27,3%; 34,4% и 10,8% соответственно. Характеристики фотолюминесценции, высокие механические и тепловые свойства указывают на возможное применение синтезированных перовскитных люминофоров для изготовления светодиодов с высоким индексом цветопередачи.

В четвертой главе приведено описание результатов исследования структуры и люминесцентных свойств новых перовскитных люминофоров на основе $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{ScO}_2\text{F}$: 0,001 Bi^{3+} ; 0,001 K^+ ($x = 0 - 0,12$ моль%). Люминофоры состава $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{ScO}_2\text{F}$: 0,001 Bi^{3+} ; 0,001 K^+ излучающие в зеленой области спектра, полушириной полосы излучения 60 нм были успешно разработаны для светодиодных дисплеев с задней подсветкой с помощью стратегии замещения катионов. С более мелкими ионами Ca^{2+} , замещающими Ba^{2+} , сжатие структуры приводит к увеличению уровня расщепления кристаллического поля, и, кроме того, интенсивность люминесценции и термическая стабильность $(\text{Ba,Ca})\text{ScO}_2\text{F}$: Bi^{3+} ; K^+ могут быть эффективно повышены. Наконец, было изготовлено устройство w-LED с широкой цветовой гаммой 110% NTSC и более низкой цветовой температурой 4369 К.

Пятая глава посвящена изучению свойств впервые синтезированного люминофора $(\text{Ba,Ca})\text{ScO}_2\text{F}:\text{Eu}^{2+}; \text{Bi}^{3+}; \text{K}^+$. Показано, что относительную интенсивность двойного излучения, достигающего максимума при 479 и 509 нм, можно регулировать путем изменения концентрации активаторов ионов Bi^{3+} и Eu^{2+} . Зависимость длины волны возбуждения является важной характеристикой для защиты от подделок. В качестве демонстрации практического применения синтезированных перовскитных люминофоров состава $(\text{Ba,Ca})\text{ScO}_2\text{F}:\text{Eu}^{2+}; \text{Bi}^{3+}; \text{K}^+$ показан способ люминесцентной защиты от подделок.

В заключении диссертации сделано обобщение результатов исследований, изложены основные выводы по работе.

Замечания по диссертационной работе

1. В методической части работы указано: “Все материалы подвергались предварительному нагреву при 600°C в течение 2 ч на воздухе в корундовом тигле”. При этом не сообщается цель такой обработки и не сравниваются характеристики до и после обработки.

2. Для чего в состав соединений ABO_3 вводится фтор и какова его концентрация?

3. Введение ионов K^+ , Na^+ и Rb^+ в люминофор BaScO_2F дает увеличение интенсивности излучения, зависящей от соотношения ионных радиусов бария и этих элементов. Но пропорциональность, судя по экспериментальным данным, полученным при температуре 300К (стр. 61) и 423К (стр. 76) не выполняется. Какие другие свойства этих ионов могут влиять на такое несоответствие?

4. Во всей работе прослеживается мысль об использовании модифицированных люминофоров BaScO_2F для светодиодов. Лучшим спектром излучения светодиодов является такой, который близок к спектру излучения Солнца с максимумом при 480 нм. Глаз человека лучше всего воспринимает зеленое излучение, т.е. примерно при 520 нм. В связи с этим возникает вопрос: как все примененные в работе технологические операции по легированию и модифицированию исходных соединений ABO_3 влияют на приближение спектра излучения к солнечному?

5. Какой максимальный энергетический выход достигнут к настоящему времени в мире в светодиодах и как смотрятся на этом фоне разрабатываемые люминофоры?

6. В тексте диссертации обнаружено большое число грамматических ошибок и описок, например: на рисунке 5.7 указана длина волны 295 нм, а в тексте – 294 нм;

- присутствуют некорректные формулировки типа “полностью запрещены по спине”, “имеют приемлемую силу поглощения”, “за счет увеличения безызлучательного перехода на более высокое замещение Ca^{2+} ” и т.д.

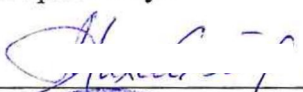
Сделанные замечания не влияют на общую высокую оценку качества представленной диссертационной работы, в которой получены новые научные результаты. Автором диссертации продемонстрированы высокая квалификация экспериментатора, знание принципов, способности адекватно формулировать задачи и анализировать результаты исследований.

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 полностью и точно отображает 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, Михайлов Михаил Михайлович, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Официальный оппонент  Михайлов Михаил Михайлович

01.04.2024

Подпись Михайлова Михаила Михайловича заверяю:

Ученый секретарь ФГБОУ ВО ТУСУР  Прокопчук Е.В.

Михайлов Михаил Михайлович – доктор физико-математических наук по специальности 01.04.07, профессор, заведующий лабораторией радиационного и космического материаловедения (РКМ) Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники» (ТУСУР).

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники»

Адрес: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 40

Тел.: (3822) 70-15-96,

e-mail: mikhail.m.mikhailov@tusur.ru