

ОТЗЫВ

дополнительного члена диссертационного совета ДС. ТПУ.03, доктора химических наук Ана Владимира Вилорьевича 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. В настоящее время светодиодные источники белого света широко заменяют традиционные осветительные приборы (лампы накаливания и люминесцентные лампы) за счет их уникальных свойств, таких как высокая эффективность, высокая яркость, длительный срок службы, небольшие габариты, быстрое время отклика и экологичность. Большинство коммерческих светодиодов с люминофорным преобразованием могут быть изготовлены путем сочетания синего полупроводникового InGaN чипа покрытого люминофором состава $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ ($\text{YAG}:\text{Ce}$) желтого цвета свечения. Признано, что такие белые светодиоды имеют существенные недостатки, такие как низкий индекс цветопередачи ($\text{CRI}, \text{Ra} < 80$) и высокая коррелированная цветовая температура ($\text{CCT} > 4000 \text{ K}$), из-за отсутствия красной компоненты в спектре свечения. Существует проблема улучшения индекса цветопередачи из-за разницы в «голубом» цвете между синим и желтым излучением в спектральном диапазоне 480–520 нм, что не подходит для высококачественного общего освещения. Следовательно, крайне важно синтезировать новые составы люминофоров, излучающих в этой спектральной области для заполнения промежутка между синим и желтым полосами излучения в белом светодиодном устройстве. Поэтому, разработка узкополосных люминофоров, излучающих голубой свет, возбуждаемых синим/ультрафиолетовым светом с небольшим стоксовским сдвигом, необходима для повышения оптических характеристик белых светодиодов.

В диссертационной работе путем направленного изменения микроокружения в кристаллической решетке и со-активацией примесными центрами свечения были предложены новые составы перовскитных люминофоров состава BaScO_2F , легированных ионами висмута и европия. Исследование процессов и подходов по направленному изменению микроокружения в перовскитном люминофоре, оценке спектрально-люминесцентных и светотехнических характеристик имеет существенное значение для их применения в качестве светоизлучающих структур и является актуальным с практической точки зрения применяемых для решения разнообразных практических задач.

Методология исследований основана на понятном концептуальном изложении целей, задач, содержания и выборе методов исследования. Работа носит экспериментальный характер. Для анализа фазовых и структурных характеристик порошка люминофора и морфологии использовались методики рентгеноструктурного анализа и методов сканирующей, просвечивающей электронной микроскопии. Методы фотолюминесцентной спектromетрии применялись для исследования спектрально-кинетических характеристик, синтезированных перовскитных люминофоров. Эффективность преобразования излучения люминофоров измерялась с помощью интегрирующей сферы.

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

Впервые были синтезированы и исследованы параметры кристаллической структуры, люминесцентные свойства и термостабильность перовскитного люминофора BaScO_2F , легированного ионами Bi^{3+} .

Впервые обнаружено влияние компенсации заряда катионами Na^+ , K^+ и Rb^+ на люминесцентные свойства и термическую стабильность перовскитных люминофоров $\text{BaScO}_2\text{F}:\text{Bi}^{3+}$.

Автором был использован метод катионного замещения для синтеза перовскитных люминофоров состава $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{ScO}_2\text{F}:\text{Bi}^{3+}$; K^+ ($x = 0 - 0,12$ моль%) для разработки светодиодов полного спектра излучения.

Впервые были изучены факторы, оказывающие влияние на структурные изменения, люминесцентные свойства и термостойкость перовскитного люминофора BaScO_2F , со-легированного ионами Eu^{2+} и Bi^{3+} .

Значимость.

Разработаны принципы и способы варьирования параметрами излучения перовскитных люминофоров состава BaScO_2F , легированных ионами висмута и европия. Установлено, что путем изменения соотношения концентраций со-активаторов можно варьировать спектральный состав излучения в сине-зеленой области спектра, что позволяет использовать данный подход по получению полноцветных светоизлучающих материалов. Изучены перспективы улучшения колориметрических параметров (индекс цветопередачи, цветовая температура) перовскитных люминофоров, легированных ионами висмута, используя подходы по изменению микроокружения в кристаллической решетке материала путем гетеровалентного замещения катионами Na^+ , K^+ и Rb^+ . Реализация на практике результатов исследований может существенно расширить область применения в качестве источников белого света, подсветке дисплеев и защиты от подделок.

Проведенные исследования развивают 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 $\text{BaScO}_2\text{F}:\text{Bi}^{3+}$, K^+ , позволяет повысить светоотдачу и термическую стабильность; углубляют понимание механизмов влияния добавок Bi^{3+} и Eu^{2+} на структуру матрицы и центр люминесценции в перовскитных люминофорах; созданию оксифторидных перовскитных люминофоров состава $(\text{Ba,Ca})\text{ScO}_2\text{F}:\text{Bi}^{3+}$; K^+ для источников белого света с улучшенной цветопередачей с потенциалом применения для подсветки дисплеев с широкой цветовой гаммой; созданию люминофоров $(\text{Ba,Ca})\text{ScO}_2\text{F}:\text{Bi}^{3+}$; K^+ , со-активированных ионами Eu^{2+} в оптимальных концентрациях, обеспечивающих возможность разработки эффективных светоизлучающих маркеров для защиты от подделок, путем изменения спектрального состава излучения при различных энергиях возбуждения.

Апробация. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на международных конференциях: 1st Edition of the International Conference on the Physics of Optical Materials and Devices–Asia, (Chongqing China, 2020); The 2nd Chongqing Materials Conference, (Chongqing China, 2020); The 8th National Academic Conference on Luminescence

Properties of Doped Nanomaterials, (Jilin China, 2021); Academic Frontier forum on Luminescent Materials 2022, (Shanghai, 2022); The 12th International Symposium on Phosphor Materials (Lanzhou China, 2022); XX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Россия, Томск, 2023) (отмечен дипломом за устный доклад). Основные результаты исследований опубликованы в 4 статьях, первого и второго квартилей, индексируемых в зарубежных базах данных Web of Science и Scopus. Все положения, выносимые на защиту, достаточно полно опубликованы. Автореферат полностью отражает содержание диссертации и опубликованных работ.

Степень обоснованности результатов исследований.

Достоверность результатов исследований обоснована тем, что измерение спектров, кинетики люминесценции и других процессов производилось многократно и при постоянном сравнении результатов, полученных разными методами. Например, выделение полос люминесценции и полос возбуждения люминесценции в виде суперпозиции гауссовых составляющих производилось как из стационарных, так и из кинетических измерений свечения. Обоснованность выводов подтверждается также использованием надежных современных методов обработки результатов измерений, тщательным анализом результатов, сравнением полученных в данной работе с полученными другими авторами, а также использованием современных общепринятых моделей физических процессов.

Защищаемые положения. В защищаемых положениях сформулированы наиболее важные результаты исследований. Анализ говорит об их полной обоснованности.

1. В перовскитных люминофорах $\text{BaScO}_2\text{F: Bi}^{3+}$, легированных ионами K^+ наблюдается повышение интенсивности излучения на 34,4% и улучшенная термическая стабильность, обусловленная влиянием компенсации заряда, позволяющая формировать источники белого света с повышенным индексом цветопередачи.

Достоверность этого положения не вызывает сомнений, так как связано с предварительными теоретическими предположениями и подтверждено массивом экспериментальных результатов.

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

Положение также доказывается многократными измерениями спектров возбуждения люминесценции (ВФЛ) и качественной обработкой экспериментальных результатов.

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

Достоверность этого положения не вызывает сомнений, так как подтверждено

воспроизводимыми экспериментальными данными.

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

Содержание диссертации.

Во введении сформулированы цели и задачи диссертации, актуальность, и степень разработанности темы, научная и практическая значимость результатов исследований, защищаемые положения, новизна и методология исследований.

В первой главе приведен литературный обзор сведений о теме диссертации. Сделан анализ состояния исследований перовскитных люминофоров для «белых» светодиодов, приведены основные сведения о люминофорах для них, электронное строение и механизмы возбуждения люминесценции ионов Bi и Eu в различных перовскитных матрицах, приведен анализ результатов исследований структурных и люминесцентных свойств перовскитных люминофоров и влияния микроокружения на светоизлучающие характеристики. Приведен анализ современных методов синтеза люминофоров с перовскитной структурой.

Вторая глава содержит детальное описание методического подхода. Представлен спектр использованного современного оборудования, позволяющего проводить анализ кристаллической структуры, элементного состава, изучать спектры поглощения, фотолюминесценции.

В третьей главе приведены результаты исследований структуры, фазового состава, люминесцентных характеристик люминофоров $\text{BaScO}_2\text{F}:\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+$ и Bi^{3+} . Ионы Bi^{3+} занимают позиции Ba^{2+} в люминофоре $\text{BaScO}_2\text{F}:\text{Bi}^{3+}$ с голубым излучением с максимумом при 506 нм при возбуждении на 415 или 360 нм. 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. Параметры и характеристики фотолюминесценции, хорошие механические и тепловые свойства, указывают на применения синтезированного соединения для изготовления светодиодов с высоким индексом цветопередачи.

Четвертая глава содержит результаты и их анализ структуры и люминесцентных свойств люминофоров на основе $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{ScO}_2\text{F}:0,001\text{Bi}^{3+}; 0,001\text{K}^+$ ($x = 0 - 0,12$ моль%). Показано, что замещение иона Ba^{2+} ионом Ca^{2+} в $\text{BaScO}_2\text{F}:0,001\text{Bi}^{3+}; 0,001\text{K}^+$ приводит к увеличению квантовой эффективности люминесценции, повышению термической устойчивости. Эти результаты свидетельствуют о том, что $(\text{Ba,Ca})\text{ScO}_2\text{F}:\text{Bi}^{3+}; \text{K}^+$ является перспективным материалом в области производства дисплеев с задней подсветкой.

В пятой главе результатов следует, что перовските $(\text{Ba,Ca})\text{ScO}_2\text{F}:\text{Eu}^{2+}; \text{Bi}^{3+}; \text{K}^+$ можно отчетливо наблюдать цветовую настройку, возбуждаемую солнечным светом, 320; 360 и 415 нм. Показано, что относительная интенсивность двойного излучения, достигающего максимума на 479 и 509 нм, может регулироваться путем изменения концентрации активаторов ионов Bi^{3+} и Eu^{2+} . Эти результаты указывают на применения синтезированного соединения для флуоресцентной защиты от подделок.

В заключении диссертации сделано обобщение результатов исследований и сформулированы основные выводы.

Диссертационная работа изложена грамотным техническим языком, аккуратно оформлена и содержит достаточное количество иллюстрационного материала. По тексту диссертации можно сделать ряд стилистических и содержательных замечаний.

Замечания по диссертационной работе.

1. Во вводной части диссертации указывается, что эффективность преобразования излучения люминофоров измерялась с помощью интегрирующей сферы. К сожалению, ни в тексте диссертации, ни в автореферате не приводится марка и модель прибора.

2. В литературном обзоре на с. 24 приведена такая фраза: «Например, Сонг сообщил, что активаторы трехвалентного диспрозия (Dy^{3+}) **были легированы** в матрицу $\text{Ba}_2\text{TeP}_2\text{O}_9$ (ВТР) методом твердофазного спекания, где ионы щелочных металлов ($\text{A} = \text{Li}^+, \text{Na}^+$ и K^+), со-легированы в качестве компенсатора заряда для улучшения люминесцентных характеристик [81]». Не совсем корректная фраза, так как быть легированным может только основной материал, поэтому более точным было бы выражение – «активаторы трехвалентного диспрозия (Dy^{3+}) **были введены** в матрицу $\text{Ba}_2\text{TeP}_2\text{O}_9$ (ВТР)…».

3. На стр. 26: «Поскольку легирование ионами A^+ может эффективно **уменьшить вакансию решетки**, интенсивность люминесценции ВТР: $0,03\text{Dy}^{3+}$ улучшается». Уменьшить вакансию решетки невозможно, можно ли уменьшить число вакансий в решетке.

4. В главе 3 на стр. 59 указывается, что: «Обнаружено, что все дифракционные пики **принадлежат** стандартной карточке ICSD #150171, подтверждающей наличие фазы BaSc_2OF ». Имеется стилистическая ошибка: дифракционные пики исследуемого материала не могут принадлежать стандартной карточке, а **соответствуют** дифракционным пикам, указанным в карточке ICSD #150171.

5. Также на стр. 59 утверждается, что на рентгенограммах появляется **один дополнительный пик** около 30° , который объясняется характерной дифракцией оксида скандия Sc_2O_3 . Известно, что фаза вещества считается идентифицированной при наличии на дифрактограмме трех ее самых интенсивных пиков. Как можно объяснить наличие только одного дифракционного пика фазы оксида скандия?

6. На стр. 68 есть такое предложение: «Возможной причиной повышения интенсивности свечения в люминофорах, **легированного** совместно с K^+ , можно объяснить **различными значениями ионных радиусов** между ионами K^+ (1,8%) и Ba^{2+} **разница меньше**, чем для Na^+ (13,6%) и Rb^+ (6,8%)». К сожалению, предложение плохо согласовано, поэтому сложно понять основной его смысл.

7. В главе 4 на стр. 81 указывается, что **соотношение замещения** можно рассчитать по уравнению 4.3, при этом в комментариях к самому уравнению это величина (D_T) обозначается как **разность радиусов в процентах**. Кроме того, ссылка 135 на процитированный источник не совпадает – такой формулы в данной статье нет.

Необходимо отметить, замечания не снижают общей положительной оценки работы. Из проведенного анализа следует, что диссертация Цай Миншэна, представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой содержится решение задач, имеющих существенное значение для физики конденсированного состояния.

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.

По содержанию, объему, новизне, научной и практической значимости полученных в работе результатов диссертация отвечает требованиям пункта 2.1 «Порядка присуждения ученых степеней в Национальном исследовательском Томском политехническом университете», предъявляемым к кандидатским диссертациям. Считаю, диссертация Цай Миншэна представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой содержатся значимые и важные результаты, а автор **заслуживает присуждения** искомой ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 - физика конденсированного состояния.

Даю согласие на обработку персональных данных.

Дополнительный член диссертационного совета ДС.ТПУ.03

/ Ан Владимир Вилорьевич / 26.03.2024 г.



Подпись Ана Владимира Вилорьевича заверяю:

И.о. ученого секретаря ФГБОУ ВО ТПУ



Новикова В.Д.

Ан Владимир Вилорьевич – доктор химических наук по специальности 05.16.08, Нанотехнологии и наноматериалы (химия и химическая технология), профессор НОЦ им. Н.М. Кижнера ТПУ.

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Адрес: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30

Тел.: (3822) 701777, вн. 1422

e-mail: an_vladimir@tpu.ru