

ОТЗЫВ

дополнительного члена диссертационного совета ДС. ТПУ.03,
доктора физико-математических наук Олешко Владимира Ивановича 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. Современные белые светодиоды могут быть изготовлены путем сочетания синего светодиодного чипа и желтого YAG:Ce^{3+} люминофора или возбуждения светодиодного чипа ближнего ультрафиолета (360 – 420 нм) и смешанных красно-зелено-синих люминофоров. Однако недостаток голубого компонента свечения в спектре излучения люминофоров недостаточен для формирования качественного цветоотображения. Данное обстоятельство формирует необходимость поиска и разработки, новых составов люминофоров узкополосного излучения с голубой компонентой для повышения индекса цветопередачи белых светодиодов. Как правило, люминофоры состоят из матричного материала, определяющую кристаллическую структуру и активаторов – примесных центров, ответственных за светоизлучающие свойства люминофора. Сочетание свойств матрицы/активатор напрямую влияет на люминесцентные свойства, включая эффективность преобразования излучения, длину волны излучения, термическую стабильность и форму спектров свечения. Фторсодержащие перовскитоподобные соединения обладают высокой стабильностью диэлектрической проницаемости, отсутствием токсичных элементов в составе соединения, что обуславливает перспективы применения таких систем в качестве люминесцентных и лазерных материалов, керамик с низкой температурой спекания, электрооптических модуляторов. Структура перовскита ABO_3 с замещением аниона (F^-), например, BaScO_2F со стехиометрией $\text{A}^{2+}\text{B}^{3+} [\text{X}^{2-}]_2[\text{Y}]$, может быть использована в качестве матрицы для получения узкополосных светоизлучающих материалов.

Диссертационная работа Цай Миншэна имеет **целью** установление основных закономерностей влияния катионного замещения, примесных центров на структуру, процессы передачи энергии возбуждения, светоизлучающие и светотехнические характеристики перовскитных люминофоров состава BaScO_2F . Актуальность такой работы представляется высокой, имеющей важное практическое значение.

Методология исследований основана на понятном концептуальном изложении целей, задач, содержания и выборе методов исследования. Работа носит экспериментальный характер и для решения поставленных задач выбран достаточно

адекватный набор современных методов исследования. Для анализа фазовых и структурных характеристик порошка люминофора и морфологии использовались методики рентгеноструктурного анализа, методы сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. Методы фотолюминесцентной спектрометрии применялись для исследования спектрально-кинетических характеристик, синтезированных перовскитных люминофоров.

Новизна.

Впервые проведены всесторонне исследования параметров кристаллической структуры, люминесцентные свойства и термостабильность перовскитного люминофора BaScO_2F , легированного ионами Bi^{3+} . Показано, что синтезированные люминофоры относятся к структуре перовскита (кубическая, пространственная группа $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$).

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

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. Замещение ионов Ba^{2+} ионами Ca^{2+} с меньшим радиусом иона, приводит к эффекту сжатия кристаллической подрешетки и, как следствие, к повышению интенсивности люминесценции и термической стабильности перовскитных люминофоров $(\text{Ba,Ca})\text{ScO}_2\text{F}:\text{Bi}^{3+}; \text{K}^+$.

Впервые подробно исследованы факторы, влияющие на структурные изменения, люминесцентные свойства и термостойкость перовскитного люминофора BaScO_2F , легированного ионами Eu^{2+} и Bi^3 .

Научная и практическая значимость результатов 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.
- Углубляют понимание механизмов влияния добавок Bi^{3+} и Eu^{2+} на структуру матрицы и центр люминесценции в перовскитных люминофорах.
- Синтезированные оксифторидные перовскитные люминофоры состава $(\text{Ba,Ca})\text{ScO}_2\text{F}:\text{Bi}^{3+}; \text{K}^+$ с улучшенной цветопередачей имеют потенциал применения для источников белого света, для подсветки дисплеев с широкой цветовой гаммой.
- Разработанные способы получения стабильных люминофоров $(\text{Ba,Ca})\text{ScO}_2\text{F}:\text{Bi}^{3+}; \text{K}^+$ со-активированных ионами Eu^{2+} в оптимальных концентрациях, обеспечивают возможность

создания эффективных светоизлучающих маркеров для защиты от подделок, путем изменения спектрального состава излучения при различных энергиях возбуждения.

Апробация. Основные результаты исследований докладывались и обсуждались на 6 международных конференциях и опубликованы в 4 международных научных журналах, первого и второго квартиля, индексируемых в зарубежных базах данных Web of Science и Scopus. Автореферат полностью отражает содержание диссертации и опубликованных работ, а положения, выносимые на защиту, в достаточной мере опубликованы.

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, корректное сравнение с результатами других авторов. Наиболее значимые утверждения подтверждены ссылками на цитируемую литературу. Достоверность подтверждается и тем, что результаты исследований в полной мере опубликованы в высокорейтинговых журналах по профилю диссертации.

Защищаемые положения.

В защищаемых положениях сформулированы наиболее важные результаты исследований. Анализ результатов свидетельствует 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.

Положение основано на экспериментальном факте повышения эффективности преобразования излучения, повышенным уровнем термической стабильности. Данный факт обусловлен влиянием компенсации заряда.

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 длинноволновым 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+} .

Это положение является прямым выводом из результатов измерений названных характеристик, включающих рентгенофазовые и спектроскопические методики, теоретические оценки.

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

Это положение основано на экспериментальных результатах исследований позволили разработать возможный механизм передачи энергии между ионами европия и висмута в составе оксифторидной перовскитной матрицы.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения, списка литературы из 213 наименований. Работа изложена на 127 страницах, содержит 62 рисунка, 11 таблиц. Объем диссертации достаточен, структура и содержание продуманы и обладают внутренним единством.

Содержание диссертации.

Во введении дана общая характеристика работы. Сформулированы цели и задачи исследований, обоснована актуальность работы, показаны: степень разработанности темы, новизна исследований, научная и практическая значимость результатов исследований, сформулированы защищаемые положения и определена методология исследований.

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

Вторая глава содержит описания метода синтеза перовскитных люминофоров переменного состава и методик исследования синтезированных люминофоров, которые включали рентгеновскую дифрактометрию, сканирующую электронную микроскопию и люминесцентную спектроскопию.

В третьей главе приведены результаты исследований структуры, фазового состава, люминесцентных характеристик люминофоров BaScO_2F , легированных Na^+ , K^+ , Rb^+ и Bi^{3+} . Свежеприготовленные люминофоры относятся к структуре перовскита (кубическая, пространственная группа $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$). Ионы Bi^{3+} занимают позиции Ba^{2+} в люминофоре $\text{BaScO}_2\text{F: Bi}^{3+}$ с излучением с максимумом при 506 нм при возбуждении на 415 или 360 нм. Установлено, 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 возможность применения синтезированного соединения для изготовления светодиодов с высоким индексом цветопередачи.

Четвертая глава посвящена описанию и анализу результатов исследования структуры и люминесцентных свойств люминофоров на основе $(\text{Ba,Ca})\text{ScO}_2\text{F}$: $0,001\text{Bi}^{3+}$; $0,001\text{K}^+$. Все люминофоры имеют кубическую структуру типа перовскита с пространственной группой $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$. Замещение ионов Ba^{2+} , ионами Ca^{2+} , меньшего радиуса, приводит к сжатию структуры, увеличению уровня расщепления кристаллического поля, повышению интенсивности люминесценции и термической стабильности люминофоров $(\text{Ba,Ca})\text{ScO}_2\text{F}$: Bi^{3+} ; K^+ . В качестве демонстрации потенциального применения синтезированных люминофоров, было изготовлено устройство w-LED, параметры которого продемонстрировали высокие значения цветовой гаммы 110% международного телевизионного стандарта NTSC.

В пятой главе приведены сведения о результатах исследования структуры и люминесцентных свойств люминофоров на основе $(\text{Ba,Ca})\text{ScO}_2\text{F}$: Eu^{2+} ; Bi^{3+} ; K^+ . Установлено, что относительная интенсивность двух полос излучения с максимумами при 479 и 509 нм, может регулироваться путем изменения концентрации активаторов ионов Bi^{3+} и Eu^{2+} . Эти параметры и характеристики фотолюминесценции и тепловые свойства, указывают на возможность применения синтезированного соединения для флуоресцентной защиты от подделок.

В заключение диссертации сформулированы основные выводы.

Замечания и вопросы по диссертационной работе.

1. Чем обусловлен выбор твердофазного метода синтеза для получения синтезированных в работе люминофоров?
2. Нет достаточно полного обоснования выбора со-активаторов в синтезированных перовскитных люминофорах. Почему, например, в качестве замещения катионов в люминофорах $(\text{Ba,Ca})\text{ScO}_2\text{F}$: Bi^{3+} ; K^+ соискатель выбрал ион Ca^{2+} , а не, например, ион Mg^{2+} или Sr^{2+} ?
3. В ходе обсуждения результатов в главе 4, уравнение (4.3), автор привлекает данные о ионных радиусах Ba^{2+} и легирующей примеси Ca^{2+} . Однако ссылки на табличные значения радиусов ионов, рассматриваемых в работе отсутствуют.
4. Проявляется ли влияние размера ионных радиусов замещающих катионов, на спектры излучения синтезированных в работе люминофоров?
5. Имеется ряд замечаний к графическому материалу: в тексте встречаются не четкие и мелкие надписи, например на рисунках 3.3 и 5.9. Подпись к рисунку 3.14 – «Спектры электролюминесценции w-LED...», а на самом деле представлены спектры

фотолюминесценции люминофоров.

Указанные замечания не снижают общей высокой оценки представленных в диссертации результатов исследований и их значимости для науки и практики.

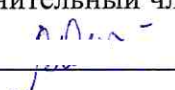
Соответствие диссертации критериям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней.

Название и содержание диссертации соответствуют научной специальности 1.3.8 - физика конденсированного состояния. Основные результаты диссертации отражены в 4 высокорейтинговых научных статьях, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus. Содержание автореферата полностью соответствует содержанию диссертационной работы.

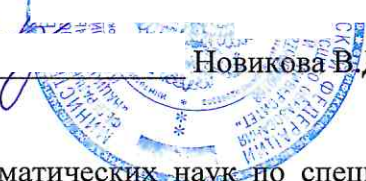
По содержанию, объему, новизне, научной и практической значимости полученных в работе результатов диссертация отвечает требованиям пункта 2.1 «Порядка присуждения ученых степеней в Национальном исследовательском Томском политехническом университете», предъявляемым к кандидатским диссертациям. Считаю, 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

 / Олешко Владимир Иванович / 01.04.2024 г. 

Подпись Олешко Владимира Ивановича заверяю:

И.о. Ученого секретаря ФГБОУ ВО ТПУ  Новикова В.Д. 

Олешко Владимир Иванович – доктор физико-математических наук по специальности 01.04.07, физика конденсированного состояния, профессор отделения материаловедения ИШНПТ, ТПУ.

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

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

Тел.: 89138112048

e-mail: oleshko@tpu.ru