

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Гущина Сергея Вячеславовича «Характеристики ап-конверсионной люминесценции твердых растворов $\text{MF}_2\text{-RF}_3$ (M^{2+} - Ca^{2+} , Sr^{2+} ; R^{3+} - Er^{3+} , Ho^{3+})», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – «Физика конденсированного состояния»

Актуальность и практическая значимость исследования

Процессы ап-конверсионной люминесценции в твердых телах известны, начиная с середины прошлого столетия. Однако, после создания эффективных полупроводниковых и твердотельных источников света, работающих в инфракрасном спектральном диапазоне, вновь вырос интерес к поиску новых твердотельных сред с эффективной ап-конверсионной люминесценцией. Они могут практически использоваться в качестве люминофоров, активных сред твердотельных лазеров видимого и ближнего УФ спектральных диапазонов, визуализаторов инфракрасного излучения. Фторидные материалы со структурой флюорита, активированные ионами редкоземельных ионов, обладают широким диапазоном прозрачности в УФ области, коротким фоновым спектром, что обуславливает высокую эффективность ап-конверсионной люминесценции в них. Гущин С.В. в своей работе ставит целью исследование характеристик ап-конверсионной люминесценции концентрационных серий монокристаллов и нанопорошков $\text{MF}_2\text{-RF}_3$ (M^{2+} - Ca^{2+} , Sr^{2+} ; R^{3+} - Er^{3+} , Ho^{3+}) и выявление влияния легирования ионами Yb^{3+} нанопорошков $\text{SrF}_2\text{-RF}_3$ (R^{3+} - Er^{3+} , Ho^{3+}) на характеристики ап-конверсионной люминесценции.

Краткая характеристика основного содержания диссертации

Диссертация Гущина С.В. состоит из введения, шести глав, заключения, списка литературы. Общий объем диссертации составляет 156 страниц машинописного текста, включая 86 рисунков, 15 таблиц и библиографию, содержащую 118 наименований.

Во **введении** обосновывается актуальность и степень разработанности темы исследования, сформулированы цель и задачи работы, новизна и практическая значимость, сформулированы положения, выносимые на защиту, сведения об апробации работы, отмечен личный вклад соискателя. Список публикаций автора по теме диссертации содержит 19 научных публикаций, в том числе 6 статей из перечня ВАК РФ, 1 патент на изобретение.

В **первой главе** сделан подробный обзор литературы по теме диссертации. Рассмотрены процессы, приводящие к ап-конверсионной люминесценции в кристаллах, легированных редкоземельными ионами, исследованы условия ее возникновения, а также ее эффективность. Представлен анализ современных данных по исследованию характеристик ап-конверсионной люминесценции фторидных твердых растворов со

структурой флюорита, легированных ионами Er^{3+} , Ho^{3+} , Yb^{3+} при их возбуждении излучением в области длин волн 1.0, 1.5, 2.0 мкм.

Во **второй главе** описаны объекты исследования – концентрационные серии монокристаллов и нанопорошков твердых растворов $\text{CaF}_2\text{-ErF}_3$, $\text{SrF}_2\text{-ErF}_3$, $\text{SrF}_2\text{-HoF}_3$, $\text{SrF}_2\text{-ErF}_3\text{-YbF}_3$, $\text{SrF}_2\text{-HoF}_3\text{-YbF}_3$, обсуждаются технологии их получения. В главе подробно описаны методики исследования состава, структуры, морфологии и спектрально-люминесцентных, кинетических и ап-конверсионных характеристик экспериментальных образцов.

В **третьей главе** представлены результаты исследования спектрально-люминесцентных характеристик концентрационных серий монокристаллов и нанопорошков SrF_2 , активированных ErF_3 , при возбуждении излучением с длинами волн 972 и 1532 нм. Установлено, что энергетический выход ап-конверсионной люминесценции увеличивается с ростом интенсивности падающего излучения, а также, что он в несколько раз ниже для нанопорошков по сравнению с монокристаллами. На основании кривых разгорания и затухания ап-конверсионной люминесценции предложены сложные многоступенчатые механизмы заселения высокоэнергетических уровней в ионах Er^{3+} при возбуждении излучением с длиной волны 972 нм. При возбуждении излучением с длиной волны 1532 нм также были исследованы процессы ап-конверсии и определены показатели степени энергетических зависимостей различных переходов. На их основе также были предложены каналы заселения высокоэнергетических уровней в ионах Er^{3+} для получения ап-конверсионной люминесценции.

В **четвертой главе** представлен сравнительный анализ ап-конверсионной люминесценции концентрационных серий нанопорошков CaF_2 и SrF_2 , активированных ErF_3 , при возбуждении излучением с длиной волны 1532 нм. Замечу, что размер частиц нанопорошка $\text{CaF}_2\text{-ErF}_3$ был в 1.5-2 раза меньше, чем частиц $\text{SrF}_2\text{-ErF}_3$. Однако, несмотря на меньший размер частиц спектральная плотность мощности в $\text{CaF}_2\text{-ErF}_3$ в области 640-680 нм была в три раза выше, чем в $\text{SrF}_2\text{-ErF}_3$. В главе приведены диаграммы цветности ап-конверсионной люминесценции для исследованных образцов.

Пятая глава посвящена результатам исследования ап-конверсионной люминесценции концентрационного ряда нанопорошков твердого раствора $\text{SrF}_2\text{-HoF}_3$ при возбуждении излучением с длиной волны 1940 нм. Установлено, что энергетический выход ап-конверсионной люминесценции не превышал 0.03% в условиях эксперимента.

В заключительной **шестой главе** исследовано влияния со-активации ионами Yb^{3+} нанопорошков твердых растворов $\text{SrF}_2\text{-ErF}_3$ и $\text{SrF}_2\text{-HoF}_3$ при возбуждении излучением с длинами волн 1532 и 1940 нм, соответственно. Проведенные исследования показали, что со-легирование YbF_3 с концентрацией 1÷3 мол.% не

приводило к заметному изменению энергетического выхода ап-конверсионной люминесценции.

В заключении приведены основные результаты и выводы диссертационной работы.

Наиболее важные результаты работы:

1. Предложены механизмы возникновения ап-конверсионной люминесценции в концентрационных сериях монокристаллов и нанопорошков $\text{SrF}_2\text{-ErF}_3$ при возбуждении излучением с длиной волны 972 и 1532 нм;
2. Энергетический выход ап-конверсионной люминесценции в $\text{SrF}_2\text{-ErF}_3$ увеличивается с ростом плотности мощности возбуждающего излучения, но уменьшается для нанопорошков по сравнению с монокристаллами;
3. Определены значения энергетического выхода и координаты цветности ап-конверсионной люминесценции для концентрационных серий монокристаллов и нанопорошков $\text{SrF}_2\text{-ErF}_3$, $\text{CaF}_2\text{-ErF}_3$, $\text{SrF}_2\text{-HoF}_3$.
4. Установлено, что солегирование ионами Yb^{3+} нанопорошков $\text{SrF}_2\text{-ErF}_3$ и $\text{SrF}_2\text{-HoF}_3$ YbF_3 в концентрации 1÷3 мол.% не влияет на энергетический выход ап-конверсионной люминесценции при возбуждении излучением с длиной волны 1532 и 1940 нм, соответственно.

Представленные в работе результаты обладают **научной новизной**, имеют **практическую значимость**, что подтверждается публикациями соискателя в рецензируемых научных журналах.

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием современного научного оборудования, использованием апробированных методов обработки и анализа экспериментальных данных.

По диссертации имеются следующие замечания.

1. Диссертация перегружена избыточным материалом. Из 156 страниц всей диссертации 50 страниц отведено под литературный обзор (глава 1). Причем большая часть представленной информации в дальнейшем не используется. Во всех главах 3-6, посвященных экспериментальным исследованиям, первые разделы посвящены результатам анализа фазового состава монокристаллов и нанопорошков, хотя по литературе известно, что твердые растворы фторидов с концентрацией редкоземельных ионов до 20-25% характеризуются однофазной структурой типа флюорита. В этих разделах так же определяется параметр решетки, который, естественно, линейно зависит от концентрации примеси. Считаю, что эта информация является избыточной, тем более, что в ней нет новизны.
2. Объектами исследования в диссертации были нанопорошки различного состава. Ученые из японской компании Коношима называют нанопорошками частицы,

которые имеют размер 30 нм и менее. Все что больше, они рассматривают как субмикронные частицы. Википедия определяет нанопорошки как «порошок, размер всех частиц которого менее 100 нм». В диссертации под этот критерий подходят только частицы $\text{CaF}_2\text{-ErF}_3$, размер которых был 60-85 нм (стр.113). Размер остальных исследованных наночастиц был больше 100 нм (стр.86, 123, 129). Полагаю, что их правильнее называть субмикронными частицами.

3. Основными результатами диссертации являются предложенные модели возникновения ап-конверсионной люминесценции в твердых растворах $\text{SrF}_2\text{-ErF}_3$, возбуждаемых излучением с длинами волн 972 и 1532 нм. Из диссертации непонятно являются ли предложенные механизмы возбуждения ап-конверсионной люминесценции единственными или могут существовать другие каналы возбуждения?
4. Почему механизм возникновения ап-конверсионной люминесценции в твердых растворах $\text{SrF}_2\text{-ErF}_3$, с возбуждением 972 нм был определен исходя из кинетик разгорания и затухания люминесценции, а для тех же образцов, но с возбуждением 1532 нм механизм был определен только исходя из наклона энергетических зависимостей? Причем в последнем случае наклоны зависимостей существенно отличаются для монокристаллов и нанопорошков (стр.107), так для люминесценции на 539 нм для монокристалла наклон равен 2.1, а для нанопорошка - 3.0? Соискатель объясняет это эффектом реабсорбции в монокристаллах, но разве в нанопорошках с высокой концентрацией ErF_3 нет эффекта реабсорбции?
5. В защищаемом положении №4 соискатель утверждает, что «солегирирование ионами Yb^{3+} нанопорошков $\text{SrF}_2\text{-ErF}_3\text{-YbF}_3$ и $\text{SrF}_2\text{-HoF}_3\text{-YbF}_3$ не приводит к уменьшению энергетического выхода ап-конверсионной люминесценции...». Однако в диссертации рассмотрены образцы с концентрацией YbF_3 только 1÷3 мол.%. Поэтому возникает вопрос: данное утверждение верно для любой концентрации YbF_3 ?
6. Большая часть диссертации, выводы 4 и 5 посвящены определению координат цветности ап-конверсионной люминесценции. Насколько универсальным параметром для ап-конверсионной люминесценции конкретного вещества являются координаты цветности? Почему они разные для монокристаллов и нанопорошков одинакового состава? Как они зависят от интенсивности возбуждающего излучения?
7. В таблице 2.2 (стр.72) приведены пределы относительной ошибки при определении концентрации с применением метода EDX. Указана ссылка на диссертацию Рябочкиной П.А. 2013 года. На стр. 77 указано, что при анализе спектров ап-конверсионной люминесценции вводится поправочный коэффициент, полученный методом калибровки эталонным источником. Указана ссылка на диссертацию Большикова Ф.А., защищенная в 2010 году. Считаю, что при описании

экспериментальных методик некорректно давать ссылки на диссертации, которые недоступны для скачивания и проверки.

8. В работе присутствуют опечатки, например, на стр. 31 нужно исправить «посвящены» на «посвящены», на стр. 46 исправить «свидетельсует» на «свидетельствует» и др.

Сделанные выше замечания не влияют на общую положительную оценку работы и не снижают ценность работы, представленной в качестве научно-квалификационной.

Заключение

Диссертация Гущина Сергея Вячеславовича «Характеристики ап-конверсионной люминесценции твердых растворов $\text{MF}_2\text{-RF}_3$ (M^{2+} - Ca^{2+} , Sr^{2+} ; R^{3+} - Er^{3+} , Ho^{3+})», представленная на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук является завершенной научно-квалификационной работой, выполненной на высоком профессиональном уровне. Диссертация соответствует специальности и отвечает критериям «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК при Минобрнауки РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Результаты исследований в достаточной мере опубликованы в научных журналах, рекомендованных ВАК при Минобрнауки РФ. Автореферат в достаточной мере отражает содержание диссертации. Гушин Сергей Вячеславович заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – «физика конденсированного состояния».

С обработкой персональных данных согласен.

Официальный оппонент:

Доктор физико-математических наук, доцент

Ведущий научный сотрудник

ФГБУН ФИЦ «Институт общей физики им. А.М. Прохорова

Российской академии наук»

Зверев Петр Георгиевич

13 января 2025 г.

Почтовый адрес организации: 119991, г. Москва, ул. Вавилова, д. 38

Телефон (рабочий): +7 (499) 503-87-93

Адрес электронной почты: zverev@lst.gpi.ru

