

УТВЕРЖДАЮ

Первый проректор – проректор по научной деятельности
ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный
университет», профессор

« 9 » _____ 2025 г.
Татарский Дмитрий Альбертович

Отзыв

ведущей организации на диссертационную работу 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+})**

на соискание учёной степени

кандидата физико-математических наук по специальности

1.3.8 – физика конденсированного состояния

Диссертационная работа С. В. Гущина посвящена исследованию спектрально-кинетических, а также энергетических характеристик антистоксовой люминесценции монокристаллов CaF_2 и SrF_2 , активированных ионами Er^{3+} , Ho^{3+} , в том числе с дополнительной активацией ионами Yb^{3+} . Тема является актуальной, так как в настоящее время ведутся активные исследования люминофоров, способных преобразовывать свет из ближнего инфракрасного в видимый диапазон спектра. Это является важным как для солнечной энергетики, инструментария фотоники, так и для понимания процессов, перспективных для достижения лазерной генерации с апконверсионным преобразованием. Ценным является то, что исследование соединений проведено как относительно объемных кристаллов, так и для образцов в форме наночастиц.

Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения и списка литературы. Материал работы изложен на 156 страницах, содержит 86 рисунков и 15 таблиц. Список используемой литературы включает 118 наименований.

Во введении приводится обоснование актуальности темы, сформулированы цели и задачи работы. Отмечается, что физические свойства фторидных матриц со структурой флюорита, такие как низкая энергия фононов и высокая химическая стабильность,

обуславливают предпосылки к высокой эффективности излучательных и апконверсионных процессов, а также преимущества в практических применениях.

Первая глава диссертации является обзорной. В ней приведены данные по структуре объектов исследования, спектроскопическим свойствам исследуемых ионов. Широко освещены работы по прояснению картины механизмов передачи энергии в квантовых системах исследуемых ионов, механизмам апконверсионной люминесценции.

Вторая глава содержит описание методик исследования, в том числе, измерений квантового выхода люминесценции. Рассматриваются установки для измерения спектров поглощения, отражения и свечения. Также в главе описаны методы получения образцов.

Третья глава посвящена изучению спектрально-люминесцентных характеристик концентрационных рядов монокристаллов и нанопорошков $\text{SrF}_2\text{-ErF}_3$ при возбуждении уровней $^4\text{I}_{11/2}$, $^4\text{I}_{13/2}$ ионов Er^{3+} излучением с длинами волн 972 и 1532 нм. Кроме оптических спектров приведены результаты исследования кинетики люминесценции, а также приведены концентрационные зависимости спектральной плотности мощности ап-конверсионной люминесценции ионов Er^{3+} в диапазоне длин волн 380-780 нм для монокристаллов и нанопорошков твердых растворов $\text{SrF}_2\text{-(1.5-15.0\%)\text{ErF}_3}$. Предложена взаимосвязь тушения люминесценции и наличия ОН-групп в образцах. Также предложены механизмы ап-конверсионного заселения состояний ионов Er^{3+} , межионного взаимодействия и кросс-релаксации.

В четвертой главе описаны экспериментальные результаты и проведен сравнительный анализ характеристик ап-конверсионной люминесценции концентрационных рядов нанопорошков $\text{CaF}_2\text{-ErF}_3$ и $\text{SrF}_2\text{-ErF}_3$ при возбуждении уровня $^4\text{I}_{13/2}$ ионов Er^{3+} . Показана зависимость параметров решетки для этих матриц от концентрации примеси, и предложено ее объяснение. В главе также приведены количественные характеристики ап-конверсионной люминесценции образцов нанопорошков $\text{CaF}_2\text{-ErF}_3$ и $\text{SrF}_2\text{-ErF}_3$.

В пятой главе представлены результаты исследования спектрально-люминесцентных характеристик концентрационного ряда нанопорошков $\text{SrF}_2\text{-HoF}_3$, включая определение количественных характеристик (энергетического выхода ап-конверсионной люминесценции).

В шестой главе представлены результаты исследования влияния дополнительной активации ионами Yb^{3+} на характеристики ап-конверсионной люминесценции концентрационных рядов нанопорошков $\text{SrF}_2\text{-RF}_3$ (R^{3+} - Er^{3+} , Ho^{3+}). В главе также охарактеризован энергетический выход ап-конверсионной люминесценции.

В каждой главе представлены результаты комплексной характеристики физических свойств исследуемых образцов, таких как фазовый состав, морфология частиц для наноразмерных образцов, спектрально-кинетические характеристики.

В результате, для ионов Er^{3+} в кристаллических нанопорошках SrF_2 впервые определены при возбуждении уровней $^4\text{I}_{11/2}$, $^4\text{I}_{13/2}$ такие количественные характеристики антистоксовой люминесценции как энергетический выход, координаты цветности, выполнен их сравнительный анализ с аналогичными характеристиками монокристаллов тех же составов. Также, определены количественные характеристики (энергетический выход, координаты цветности) ап-конверсионной люминесценции в видимой области спектра при возбуждении уровня $^5\text{I}_7$ ионов Ho^{3+} в нанопорошках SrF_2 .

В качестве замечаний и вопросов к работе следует отметить следующие:

1. В работе недостаточно описаны методики определения параметров решетки и размеров наночастиц.
2. Требуется пояснения утверждение о нелинейном характере явления апконверсионной люминесценции.
3. Весьма интересно, что зависимость постоянной решетки от концентрации примеси для наночастиц фторидов кальция и стронция противоположная. Связано ли это с методом оценки, или с методом синтеза? Ведь методы синтеза разные.
4. Можно ли сделать какие-то выводы об изменении вероятностей оптических переходов примеси, особенно при сравнении монокристаллических объемных образцов и нанопорошков? Ведь концентрация варьировалась в широких диапазонах, а в литобзоре указано, что при этом может сильно меняться локальная структура поля.

Полученные в диссертации основные результаты и сделанные выводы свидетельствуют о выполнении поставленных задач, об их значимости для фундаментальной и прикладной науки.

На наш взгляд, наиболее важными результатами диссертационной работы С.В. Гущина, характеризующими ее значимость для развития физики люминесцентных материалов, являются следующие:

1. Определены количественные характеристики (энергетический выход, координаты цветности) ап-конверсионной люминесценции в видимой области спектра при возбуждении уровней $^4\text{I}_{11/2}$, $^4\text{I}_{13/2}$ ионов Er^{3+} в нанопорошках $(1-x)\text{SrF}_2-x\text{ErF}_3$ ($x = 1.5\cdot 10^{-3}$ – $1.5\cdot 10^{-2}$).

15.0 мол.%) и выполнен их сравнительный анализ с аналогичными характеристиками монокристаллов тех же составов.

2. Определены количественные характеристики (энергетический выход, координаты цветности) ап-конверсионной люминесценции в видимой области спектра при возбуждении уровня 5I_7 ионов Ho^{3+} в нанопорошках $(1-x)\text{SrF}_2-x\text{HoF}_3$ ($x = 1.0-11.0$ мол.%).
3. Исследовано влияние солегирования ионами Yb^{3+} нанопорошков $(1-x-y)\text{SrF}_2-x\text{RF}_3-y\text{YbF}_3$ ($\text{R}^{3+} - \text{Er}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$) на эффективность ап-конверсионной люминесценции при их возбуждении ИК-излучением с длинами волн 1.5 мкм и 2.0 мкм.

Диссертационная работа С.В. Гущина содержит значительное количество новых данных о спектрально-кинетических и энергетических характеристиках антистоксовой апконверсионной люминесценции ионов Er^{3+} и Ho^{3+} в кристаллах SrF_2 . Проведение сравнения результатов для объемных и наноразмерных образцов подтверждает их **научную новизну**. Материалы глав 3-6 представленной диссертации, посвященные зависимости энергетического выхода апконверсионной люминесценции от интенсивности возбуждения, несомненно, имеют востребованную **практическую значимость, что также подтверждено патентом на изобретение за авторством соискателя**. Основные результаты и выводы надежно обоснованы и апробированы на международных и российских научных конференциях. Они опубликованы в 6 статьях в рецензируемых российских и зарубежных научных журналах. Обоснованность и достоверность полученных научных результатов определяется большим объемом экспериментальных исследований целого ряда кристаллов твердых растворов. Достоверность результатов не вызывает сомнений. Автореферат диссертации отражает её содержание. Стил ь изложения диссертации и качество оформления находятся на высоком уровне. Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 1.3.8 – физика конденсированного состояния.

Результаты диссертационной работы С.В. Гущина могут быть рекомендованы к внедрению и использованию в организациях и учреждениях, занимающихся исследованиями в области физики люминесцентных материалов, таких как МГУ им. М.В. Ломоносова, Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского ФИЦ Казанский научный центр РАН, Институт общей физики им. А.Н. Прохорова РАН, Северо-Кавказский федеральный университет.

В целом диссертационная работа С. В. Гущина безусловно удовлетворяет требованиям, предъявляемым ВАК к кандидатским диссертациям (п. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней), а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – физика конденсированного состояния.

Диссертация и отзыв рассмотрены на семинаре кафедры квантовой электроники и радиоспектроскопии Института физики Казанского федерального университета 23 декабря 2024 года, протокол № 5.

Отзыв составил:

кандидат физ.-мат. наук,

доцент кафедры квантовой электроники и радиоспектроскопии

Института физики Казанского федерального университета

Тел. [REDACTED], e-mail- [REDACTED]

9.01.2025

Низамутдинов Алексей Сергеевич

Подпись Низамутдинова А.С. Сергеевича
Внесен в протокол № 5

Председательствующий на заседании:

заведующий кафедрой квантовой электроники и радиоспектроскопии

Института физики Казанского федерального университета,

кандидат физико-математических наук

9.01.2025

Юсупов Роман Валерьевич

Подпись Юсупова Р.В. Валерьевича
Внесен в протокол № 5

Сведения о ведущей организации:

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Казанский (Приволжский) федеральный университет"

Почтовый адрес: 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18.

Телефон организации: +7 (843) 233-74-00

E-mail: public.mail@kpfu.ru, сайт: <https://kpfu.ru>