

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу
Кузнецовой Юлии Алексеевны «Фотонные наночастицы оксида гадолиния
для конверсии УФ излучения: структура, оптические свойства и квантовая
эффективность», представленную на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук по специальности
01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Актуальность темы

Оксиды редкоземельных элементов считаются весьма перспективными для применения в устройствах преобразования энергии, таких как лазеры, фотосенсоры, светоизлучающие диоды, дисплеи. Они интенсивно изучаются в настоящее время. Диссертационная работа Кузнецовой Ю.А. посвящена изучению оптических свойствах оксида гадолиния применительно к задачам конверсии излучения УФ диапазона. Тема диссертации актуальна, так как существуют перспективы создания устройств, обладающих повышенными функциональными возможностями. До настоящего времени, однако, не было проведено систематического исследования всего комплекса проблем, связанных с влиянием дефектности на эффективность преобразования с понижением и повышением частоты, со специфическими характеристиками оксидов, легированных ионами-активаторами. Успешное исследование в этой области требует детальной информации о дефектной структуре, электронных состояниях, закономерностях переноса энергии в системах на основе оксидов редкоземельных элементов (РЗЭ).

Структура и основное содержание работы

Диссертация состоит из введения, семи глав, заключения и списка цитированной литературы. Общий объем диссертационной работы составляет 151 страницу, в том числе 58 рисунков и 21 таблицу.

Во введении показана актуальность темы диссертации, сформулированы цели работы, приведены защищаемые положения, показана новизна, практическая ценность. Первая глава носит обзорный характер. В ней приводится известная из литературных источников информация об объекте исследований. Сделан вывод о том, что отсутствие детальной и достоверной информации о дефектной структуре, электронных состояниях, закономерностях переноса энергии в оксидных системах на основе РЗЭ составляет фундаментальную научную проблему.

Во второй главе приводится описание использованных экспериментальных методик по синтезу и исследованию наночастиц оксида

гадолиния и их характеристики. Изложены характеристики методов исследования спектрально-люминесцентных свойств.

Третья глава посвящена описанию структуры и морфологии исследуемых частиц Gd_2O_3 и $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}$. Приведены результаты исследования наночастиц оксидов методами рентгенофазового анализа, электронной микроскопии и комбинационного рассеяния света.

Четвертая глава посвящена детальному исследованию закономерностей рентгеновских фотоэлектронных спектров. Подробно изучены также край фундаментального оптического поглощения и спектры возбуждения и люминесценции наночастиц Gd_2O_3 с кубической и моноклинной кристаллической решеткой.

В пятой главе приводятся результаты исследования оптических свойств и параметров зонной структуры наночастиц $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}$. Установлено наличие трех типов межзонных переходов: прямые переходы, непрямые переходы с поглощением фононов и непрямые переходы с испусканием фононов. Было обнаружено аномальное уменьшение частот фононов для наночастиц с малым содержанием ионов Er^{3+} (около 1%). Это явление объяснено изменением свойств локализованных дефектных колебаний вблизи структурных нарушений решетки.

Шестая глава содержит описание результатов исследования спектров фотолюминесценции наночастиц $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}$ с различной концентрацией ионов Er^{3+} . Выполнены оценки эффективности передачи энергии в паре $\text{Gd}^{3+} - \text{Er}^{3+}$. Исследованы временные зависимости затухания фотолюминесценции ионов Er^{3+} при прямом внутрицентровом возбуждении. Установлено наличие быстрой и медленной компонент затухания.

Седьмая глава посвящена возможностям практического использования УФ конвертеров на основе $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}$. Намечены пути повышения квантовой эффективности конверсии УФ излучения в наночастицах $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}$. Сформулированы основные требования к матрице наночастиц Gd_2O_3 , а также к концентрации ионов-активаторов Er^{3+} для достижения улучшенных характеристик конверсии УФ излучения в видимый свет.

В заключении сформулированы основные результаты и выводы диссертационной работы.

Новизна полученных результатов

1. Установлено, что структурный беспорядок в наноразмерном оксиде гадолиния преимущественно определяется динамической составляющей, связанной с электрон-фононным взаимодействием. Разработана и реализована методика измерения температурных зависимостей края

фундаментального поглощения наночастиц. Выявлено наличие двух типов межзонных переходов.

2. В кубической модификации нано-Gd₂O₃ установлено наличие ионов Gd³⁺, взаимодействующих с близко расположеннымными F-центрами в анионной подрешетке. Эти ионы создают дискретные электронные уровни в запрещенной зоне, что обеспечивает собственную люминесценцию наночастиц Gd₂O₃ в ближней УФ области.

3. Обнаружен эффект гигантского размягчения фононной моды для наночастиц Gd₂O₃:Er в спектральной области непрямых межзонных переходов. Показано, что эффект связан с существованием локализованных дефектных фононных мод вблизи структурных нарушений, вызванных введением ионов Er³⁺.

Среди наиболее значимых результатов, полученный в работе Кузнецовой Ю.А., можно отметить следующие:

- Очень квалифицированно проведен анализ рентгеновских фотоэлектронных спектров (РФЭС). Были обнаружены дополнительные электронные состояния для кислородно-дефицитного кубического полиморфа Gd₂O₃. Установлено, что особенности линий РФЭС вызваны дефектами, приводящими к нарушению координации катионов решетки по кислороду. Построена модель расположения дефектных ионов и проведены расчеты методом DFT, которые подтвердили возможность появления дополнительных электронных состояний.

- На основе изучения температурных зависимостей фотолюминесценции ионов Er³⁺ с учетом структурного беспорядка матрицы выявлено два структурно-неэквивалентных типа центров Gd³⁺ с различными энергетическими параметрами.

Обоснованность и достоверность результатов подтверждаются применением целого комплекса современных методов исследования, сопоставлением результатов, полученных в разных условиях, сравнением с результатами других авторов. Полученные результаты представляются надежно проверенными и апробированными. Они опубликованы в рецензируемых научных журналах, докладывались на конференциях. Автором опубликовано 18 статей, индексируемых в международных базах данных WoS, Scopus и входящих в список ВАК, и 20 тезисов докладов на международных и всероссийских конференциях. Автореферат и публикации автора полностью отражают полученные в диссертационной работе результаты.

Практическая ценность работы

Значимость полученных в работе результатов для науки и практики обусловлена тем, что получены и исследованы наноструктурные объекты, представляющие интерес для оптики и электроники. Практическая ценность работы обусловлена тем, что было достигнуто повышение эффективности передачи энергии между ионами, что имеет перспективы применения при создании фотосенсоров, дисплеев и оптических устройств. Результаты работы можно рекомендовать для использования в организациях, разрабатывающих новые наноструктурные материалы и ведущих исследования в области оптики и материаловедения, таких как Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН (г. Красноярск), Институт физики твердого тела РАН РФ (п. Черноголовка Московская обл.), ФТИ РАН РФ им. Иоффе (г. С-Петербург), МГУ им. М.В.Ломоносова (г. Москва), Сибирский федеральный университет (г. Красноярск), МИРЭА, Российский научный центр «Курчатовский институт» (г. Москва) и др.

По существу диссертационной работы хотелось бы сделать следующие **замечания:**

1. Почему кинетика фотолюминесценции имеет разный характер для прямого внутрицентрового возбуждения и непрямого возбуждения? Почему затухание фотолюминесценции для непрямого возбуждения для образцов с разной концентрацией ионов Er^{3+} описывается зависимостями разного типа?
2. На стр.6 говорится, что ионы Er^{3+} , Tb^{3+} , Eu^{3+} и Yb^{3+} наиболее широко используются в качестве активаторов. Не дано пояснений, почему среди этого ряда ионов был выбран именно Er^{3+} .
3. В работе обнаружено интересное явление: гигантское уменьшение частоты фононных мод, которое объяснено изменением свойств локализованных дефектных колебаний вблизи структурных нарушений решетки при введении ионов Er^{3+} . Хотелось бы получить более детальное объяснение явления.
4. В диссертации говорится, что по результатам работы получено 3 свидетельства о государственной регистрации компьютерных программ, а в автореферате написано, что одно свидетельство.
5. Диссертация в целом хорошо оформлена, но есть небольшое количество опечаток. На рисунке 7.1. график и диаграмма дублируют друг друга.

Однако, указанные замечания не носят принципиального характера и не влияют на общую положительную оценку данной работы.

Подводя итог вышесказанному, можно сделать однозначный вывод о том, что диссертация Кузнецовой Ю.А. посвящена актуальной теме, содержит ряд новых, важных в научном и практическом плане результатов и представляет собой научно-квалификационную работу, которая полностью соответствует специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния по физико-математическим наукам и требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ», предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата наук. Диссертант Кузнецова Юлия Алексеевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Официальный оппонент, заведующий лабораторией углеродных наноматериалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук, доктор физико-математических наук по специальности 01.04.07 - Физика конденсированного состояния, член-корреспондент РАН, адрес: 620108, г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, д. 18, телефон: +7 (343) 378-38-95; +79226077708, электронная почта: rin@imp.uran.ru.

М.И.Ринкевич

Ринкевич Анатолий Брониславович

«25» марта 2020 г.

Подпись Ринкевича А.Б. заверяю

Ученый секретарь ИФМ УрО РАН

к.ф.-м.н.

И.Ю.Арапова

Арапова И. Ю.

