

«УТВЕРЖДАЮ»

Первый проректор федерального
государственного бюджетного
образовательного учреждения
высшего образования

МИРЭА - Российский технологический
университет" (РТУ МИРЭА)

Н. И. Прокопов

« 16.05 » 2024 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Ермаковой Юлии Александровны на тему «Синтез и свойства эффективных ап-конверсионных люминофоров на основе фторида стронция, легированного иттербием, эрбием и тулием», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.2.3 – «Технология и оборудование для производства материалов и приборов электронной техники»

Актуальность исследования

Фториды щелочноземельных металлов, легированные редкоземельными элементами, обладают уникальной совокупностью физико-химических свойств, что обеспечивает их применение в различных областях фотоники. Перспективным классом фторидных материалов являются ап-конверсионные люминофоры, которые применяют для биомедицинских приложений, термометрии и защитной маркировки. Синтез порошков наиболее эффективного ап-конверсионного люминофора на основе $\beta\text{-NaYF}_4$ является достаточно сложным малотоннажным процессом. К его недостаткам также необходимо отнести невысокую температуру плавления и фазового превращения. В связи с этим поиск и получение ап-конверсионных люминофоров на основе фторидов, обладающих низкой энергией фононов и высокими температурами плавления является актуальной задачей. Следует подчеркнуть, что сравнительный анализ представленных в литературе эффективностей люминесценции исследуемых материалов крайне затруднителен, поскольку, с одной стороны, люминофоры были синтезированы и в виде нано- и микропорошков, и форме монокристаллов, с другой – оценка величин квантового выхода люминесценции проводилась разными способами. Кроме того, квантовый выход ап-конверсионной люминесценции имеет нелинейную зависимость от плотности мощности возбуждения, что также осложняет сравнение.

Наиболее подходящими матрицами являются фториды кальция, стронция и бария, которые образуют широкие области гомогенности твердых растворов с редкоземельными элементами. Среди них наибольшую температуру плавления имеет фторид стронция – 1464 °С, который был выбран в качестве в диссертационной работе Ю.А. Ермаковой в качестве объекта исследования.

В результате целью диссертационной работы являлась отработка методики синтеза и систематическое исследование люминесцентных характеристик порошков люминофоров

на основе фторида стронция, легированного $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$, $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ и $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$, что представляет значительный интерес и определяет актуальность выбранной темы.

Новизна результатов исследования

Научная новизна заключается в установлении взаимосвязи «состав — люминесцентные характеристики» синтезированных порошков на основе фторида стронция, легированного редкоземельными элементами. Диссертантом определены составы, демонстрирующие наибольшие величины энергетического выхода ап-конверсионной люминесценции.

Открыт новый самофторирующийся прекурсор $\text{Sr}_{1-x-z}\text{R}_x(\text{NH}_4)_z\text{F}_{2+x-z}$, который подвергается изоструктурному распаду при термообработке с выделением HF , осуществляющим глубокое фторирование синтезируемого порошка. Научная новизна сформулирована корректно и в значительной степени отражает результаты проведенных исследований.

Практическая значимость работы

1. Разработана методика синтеза высокоэффективных порошков ап-конверсионных люминофоров $\text{Sr}_{0.935}\text{Yb}_{0.050}\text{Er}_{0.015}\text{F}_{2.065}$ (энергетический выход 6.73 %) и $\text{Sr}_{0.949}\text{Yb}_{0.050}\text{Tm}_{0.001}\text{F}_{2.051}$ (энергетический выход 1.59 %) при плотности мощности накачки 1 Вт/см².
2. Проведена успешная его апробация для получения оптической керамики с оптическим пропусканием более 80% в видимом и ИК-диапазонах спектра.
3. Разработан и верифицирован алгоритм расчета составов механических смесей ап-конверсионных люминофоров для достижения заданных координат цветности.
4. Методом горячего прессования ($T = 1000$ °С, $P = 250$ МПа, вакуум 10^{-2} Торр) изготовлена оптическая керамика ($\text{Sr}_{0.82}\text{Yb}_{0.15}\text{Er}_{0.03}\text{F}_{2.18}$) с коэффициентом пропускания более 80 % в спектральном диапазоне 0.42–7.00 мкм.

Достоверность результатов

Представленные научные результаты являются новыми. Достоверность и обоснованность результатов исследования обусловлена применением современных методов исследования и оборудования, которое верифицируется в соответствии с международными стандартами обеспечения единства измерений и единообразием средств измерений, хорошим согласием между экспериментальными и теоретическими данными, представленными в литературных источниках.

Оценка содержания диссертации

Диссертация состоит из введения, списка сокращений и условных обозначений, четырех глав, заключения, списка литературы и приложений. Общий объем диссертации — 125 страницы, включая 63 рисунка, 14 таблиц и список литературы, содержащий 137 наименования.

Во введении дана общая характеристика работы, продемонстрирована актуальность выбранной темы, сформулированы цель и задачи исследования, изложены основные положения, выносимые на защиту.

Глава 1 посвящена литературному обзору, в котором рассмотрены физико-химические свойства фторида стронция и фторидов редкоземельных элементов (РЗЭ), фазовые диаграммы систем $\text{SrF}_2 - \text{RF}_3$ ($R = \text{РЗЭ}$). Рассмотрены различные методы синтеза порошков на основе фторида стронция, легированного ионами РЗЭ. На основе проведенного анализа преимуществ и недостатков каждого из методов для синтеза нанопорошков выбран метод соосаждения из водных растворов. Рассмотрены основные механизмы ап-конверсионной люминесценции в материалах, легированных ионами РЗЭ.

Глава 2 включает в себя описание методов исследования, исходных реактивов и методик синтеза порошков фторида стронция, легированного ионами РЗЭ.

Глава 3 включает результаты по синтезу порошков люминофоров на основе фторида стронция, легированного $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$, $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ и $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$, из растворов нитратов и их физико-химической характеристики. Определено влияние различных параметров, как-то: тип фторирующего агента (HF , NH_4F , NaF , KF), его избыток, порядок смешения исходных растворов, температура термообработки, на фазовый и химический состав, морфологию и размеры кристаллитов. Определено образование двухфазных образцов при использовании фтороводородной кислоты в качестве фторирующего агента. Рассмотрены различные способы получения частиц порошков различного размера и выявлено преимущество прямого метода смешения исходных растворов, позволяющего получать частицы с более узким диапазоном размеров, что важно для практических применений. Доказано образование нового флюоритового твердого раствора $\text{Sr}_{1-x-z}\text{R}_x(\text{NH}_4)_z\text{F}_{2+x-z}$ при легировании фторида стронция ионами редкоземельных элементов при использовании избытка фторида аммония 114 % и установлены концентрационные границы его существования: $z = 0.013 \div 0.070$ мол.д. Данный твердый раствор обладает признаками самофторирующегося прекурсора, так как в процессе термообработки при изоструктурном распаде выделяется HF , который предотвращает процесс пирогидролита наночастиц и имеет существенное значение для технологии получения нанофторидов. При исследовании взаимосвязи «состав–люминесцентные свойства» для пары легирующих компонентов Yb-Er определен состав люминофора $\text{Sr}_{0.935}\text{Yb}_{0.050}\text{Er}_{0.015}\text{F}_{2.065}$, демонстрирующий высокий энергетический выход ап-конверсионной люминесценции 6.73 % при плотности мощности накачки 1 Вт/см^2 . В случае пары легирующих компонентов Yb-Tm наибольший энергетический выход ап-конверсионной люминесценции 1.59 % достигнут для состава $\text{Sr}_{0.949}\text{Yb}_{0.050}\text{Tm}_{0.001}\text{F}_{2.051}$ ($P = 1 \text{ Вт/см}^2$). В случае люминофоров сложного химического состава, полученных при легировании фторида стронция $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$, достигнута люминесценция белого света с координатами цветности $x=0.308$ и $y=0.332$ для люминофора $\text{Sr}_{0.785}\text{Yb}_{0.200}\text{Er}_{0.010}\text{Tm}_{0.005}\text{F}_{2.215}$ при плотности мощности накачки 0.4 Вт/см^2 с энергетическим выходом 0.10 %. Разработан и верифицирован алгоритм расчета координат цветности механических смесей ап-конверсионных люминофоров на основе $\text{SrF}_2:\text{Yb:Er}$ и $\text{SrF}_2:\text{Yb:Tm}$. На основе предложенного алгоритма достигнут энергетический выход люминесценции белого света механической смеси 3.50 %, что значительно превышает энергетический выход 0.10 % при использовании тройного легирования. Методом горячего прессования ($T = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 250 \text{ МПа}$, вакуум 10^{-2} Торр)

изготовлена оптическая керамика ($\text{Sr}_{0.82}\text{Yb}_{0.15}\text{Er}_{0.03}\text{F}_{2.18}$) с коэффициентом пропускания более 80 % в спектральном диапазоне 0.42–7.00 мкм.

Глава 4 посвящена обсуждению результатов исследований.

Следует отметить, что диссертационная работа написана ясным, технически грамотным языком, все главы диссертации взаимосвязаны, представленный материал логично изложен и структурирован.

По результатам исследований опубликовано 6 научных работ, индексируемых международными базами данных РИНЦ, Web of Science и Scopus (2 статьи с квартилем Q1, 2 статьи с квартилем Q2 и одна статья с квартилем Q3).

Рекомендации по использованию результатов диссертации

Результаты работы могут быть использованы в технологических процессах синтеза порошков фторидов щелочноземельных и редкоземельных металлов, позволяющих осуществлять синтез люминофоры на основе сложных фторидов с меньшим содержанием кислородных микропримесей. Основным потребителем результатов данной работы – ООО «ЛАНХИТ», а также Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Брянский государственный университет им. И.Г. Петровского, Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, а также организации, осуществляющие синтезы порошков фторидов для широкого круга применений. Синтезированные порошки могут быть использованы в технологических процессах получения фторидной оптической керамики на основе фторида стронция, например, в ООО «Оптические материалы», Томский политехнический университет, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Фрязинский филиал Института радиотехники и электроники им В.А. Котельникова РАН, Институт электрофизики УрО РАН и Северо-Кавказский Федеральный университет.

Общие замечания по диссертационной работе:

1. Сложно сопоставить данные, полученные диссертантом, с ранее полученными в различных лабораториях результатами, т.к. оценка величины квантового выхода люминесценции проводилась разными методами; сами люминофоры также были синтезированы как в виде нано- и микропорошков, так и монокристаллов.

2. В работе не представлена укрупнённая оценка экономической целесообразности синтеза порошков ап-конверсионных люминофоров на основе $\text{SrF}_2:\text{Yb}:\text{R}$ ($\text{R} = \text{Er}, \text{Tm}$) методом соосаждения из водных растворов.

3. Не все результаты, представленные в диссертационной работе подтверждены патентами РФ.

4. В целом рассматриваемая работа отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Однако работа находится на стыке специальностей, и вполне может соответствовать специальности 1.4.1 – Неорганическая химия (химические науки).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Вышеуказанные замечания не снижают общей научной и практической значимости диссертационной работы. Диссертационная работа «Синтез и свойства эффективных ап-конверсионных люминофоров на основе фторида стронция, легированного иттербием, эрбием и тулием», является самостоятельной законченной научной квалификационной работой, соответствует всем требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата технических наук, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней в Национальном исследовательском технологическом университете «МИСИС». Ее автор, Юлия Александровна Ермакова, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.2.3 – «Технология и оборудование для производства материалов и приборов электронной техники».

Доклад Ермаковой Юлии Александровны заслушан и обсужден, а настоящий отзыв утвержден на заседании кафедры химии и технологии редких элементов имени К.А. Большакова РТУ МИРЭА (ИТХТ) «10» января 2024 года, протокол заседания №8 от «10» января 2024 года.

Сведения о ведущей организации

Полное наименование организации	федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "МИРЭА - Российский технологический университет"
Сокращенное наименование организации	РТУ МИРЭА
Ведомственная принадлежность	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации (Минобрнауки России)
Индекс, почтовый адрес	119454, ЦФО, г. Москва, Проспект Вернадского, д. 78
Телефон с указанием кода города	+7 499 600 80 80
Адрес электронной почты	rector@mirea.ru
Адрес официального сайта в сети «Интернет»	https://www.mirea.ru

Председатель:
Заведующий кафедрой
химии и технологии редких элементов
имени К.А. Большакова РТУ МИРЭА (ИТХТ)
д.т.н., профессор



15.01.24.

Дьяченко А.Н.