

Ministry of Education and Science of the Russian Federation  
Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education  
"National Research Tomsk Polytechnic University" (TPU)  
30, Lenin ave., Tomsk, 634050, Russia  
Tel. (3822) 60 63 33, (3822) 70 17 79,  
Fax (3822) 56 38 65, e-mail: tpu@tpu.ru, tpu.ru  
ОКПО (National Classification of Enterprises and Organizations):  
02069303,  
Company Number: 1027000890168,  
VAT / KPP (Code of Reason for Registration)  
7018007264/701701001, BIC 046902001

Министерство образования и науки Российской Федерации  
федеральное государственное автономное образовательное  
учреждение высшего образования  
«Национальный исследовательский  
Томский политехнический университет» (ТПУ)  
Ленина, пр., д. 30, г. Томск, 634050, Россия  
тел.: (3822) 60 63 33, (3822) 70 17 79,  
факс: (3822) 56 38 65, e-mail: tpu@tpu.ru, tpu.ru  
ОКПО 02069303, ОГРН 1027000890168,  
ИНН/КПП 7018007264/701701001, БИК 046902001

26.12.2017 № 03/10050

на № \_\_\_\_\_ от \_\_\_\_\_

«УТВЕРЖДАЮ»



И.О. Проректора по научной работе и инновациям  
Федерального государственного автономного  
образовательного учреждения высшего образования  
«Национальный исследовательский Томский  
политехнический университет»,  
кандидат химических наук

Оствальд Роман Вячеславович  
\_\_\_\_\_ 2017 г.

### ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертацию Сергеевой Ксении Андреевны

«Синтез и фотолюминесценция допированного марганцем низкоразмерного  
виллемита», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-  
математических наук по специальностям 01.04.07 – Физика конденсированного  
состояния и 02.00.21 – Химия твердого тела

**Актуальность темы исследования.** Широкозонные оксидные соединения, допированные ионами переходных металлов, активно используются при создании оптических и люминесцентных приборов различного назначения. При этом область их применения не ограничивается объемными микрокристаллическими материалами, а включает тонкие пленки и многослойные покрытия, состоящие из наночастиц от 1 до 100 нм. Переход из микрокристаллического в низкоразмерное состояние приводит к изменению энергии известных оптических переходов и появлению новых, увеличению радиационной стойкости, улучшению адгезии наночастиц к подложке и т.д.

Важным направлением развития нанотехнологии является разработка композитных структур на основе высокоупорядоченных нанопористых матриц с внедренными в поры частицами люминофора, которые могут быть использованы в качестве эффективных преобразователей УФ-излучения в видимое.

В процессе эксплуатации к низкоразмерным люминофорам предъявляются повышенные требования, что обуславливает интерес к разработке новых и усовершенствованию известных методик синтеза. Большое значение имеют монодисперсность по размерам, гомогенность и монофазность, морфология наночастиц, низкая склонность к агрегации.

Таким образом, актуальность получения новых функциональных наноматериалов и экспериментальных данных о влиянии наносостояния на оптические и люминесцентные

свойства низкоразмерных оксидных соединений определила направление диссертационного исследования.

**Научная новизна** заключается в применении разносторонних подходов к синтезу наноразмерного  $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$  и получении новых сведений о люминесцентных свойствах наноматериала.

1. Впервые найдены оптимальные условия получения наноразмерного виллемита методом высокоэнергетического размола, установлены зависимости размера и объемной доли наночастиц от продолжительности размола.

2. Впервые, используя золь-гель технологию, получен нанокомпозит  $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$  в матрице пористого анодного оксида алюминия, в котором наночастицы ксерогеля распределены по всему объему вглубь пор.

3. Установлено, что в случае реализации межзонного канала возбуждения ФЛ, существенную роль играет перенос носителей заряда от дефектов ортосиликатной матрицы (преимущественно кислородных вакансий) к ионам активатора  $Mn^{2+}$ , что приводит к значительному увеличению времени затухания ФЛ по сравнению с прямым возбуждением внутрицентровых  $d-d$  электронных переходов в  $Mn^{2+}$ .

4. Показано, что неэкспоненциальный вид кривых затухания ФЛ в полосе 2,36 эВ при возбуждении 5,0 эВ в нанопорошках, полученных золь-гель методом, и ультрадисперсной керамике  $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$  обусловлен взаимодействием ближайших ионов  $Mn^{2+}$ . Обнаружено ускорение кинетики затухания ФЛ в указанной полосе в диапазоне до 40 нс для наночастиц ксерогеля  $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ , локализованных в порах ПАОА.

5. Установлено, что величина абсолютного квантового выхода ФЛ в полосе 2,34 эВ при возбуждении 5,0 эВ для нанопорошков виллемита, полученных золь-гель методом, зависит от концентрации ионов активатора и изменяется от 50 до 3% с увеличением содержания  $Mn^{2+}$  от 0,1 до 5 ат.%, при этом концентрационный порог тушения ФЛ составляет 1 ат.%.

**Теоретическая и практическая значимость работы.** Диссертационная работа вносит вклад в понимание физико-химических процессов, формирующих оптические и люминесцентные свойства наноразмерных оксидных соединений. Результаты, полученные в ходе работы, расширяют представления о закономерностях «состав-структура-свойства», что обеспечивает их научную значимость. Определенные экспериментально параметры синтеза наноразмерного  $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ , обладающего высокой стабильностью и узкой дисперсией частиц по размерам, и исследования его спектральных свойств представляют практическую ценность при разработке современных люминесцентных приборов и устройств оптоэлектроники и т.д.

**Основные положения, выносимые на защиту,** отражают научную новизну и практическую ценность и подтверждены результатами исследований, представленными в 5 статьях в журналах из перечня рецензируемых изданий ВАК, результаты работы представлены на 8 международных и всероссийских конференциях.

**Достоверность** полученных результатов обеспечивается использованием современных апробированных экспериментальных методик синтеза наноматериалов, аттестованного оборудования для структурных и спектроскопических исследований, применением лицензионных компьютерных программ для статистической обработки данных, а также согласованностью с экспериментальными и теоретическими данными, полученными ранее и представленными в литературе.

**Соответствие паспортам научных специальностей.** Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 01.04.07 «Физика конденсированного состояния» в пунктах: 1) теоретическое и экспериментальное изучение физической природы свойств неорганических соединений и диэлектриков в зависимости от их химического, изотопного состава, температуры и давления; 3) изучение экспериментального состояния конденсированных веществ (сильное сжатие, ударные воздействия, и т.д.); 4) теоретическое

и экспериментальное исследование воздействия различных видов излучений на природу изменений физических свойств конденсированных веществ.

Работа соответствует паспорту специальности 02.00.21 «Химия твердого тела» в пунктах: 1) разработка и создание методов синтеза твердофазных соединений и материалов; 5) изучение пространственного и электронного строения твердофазных соединений и материалов; 8) изучение влияния условий синтеза, химического и фазового состава, а также температуры, давления, облучения и других внешних воздействий на химические и химико-физические микро- и макроскопические свойства твердофазных соединений и материалов.

**Структура и содержание работы.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Объем работы составляет 145 страниц, включая 65 рисунков и 6 таблиц, список цитируемой литературы из 146 наименований.

Во введении обоснована актуальность темы диссертационного исследования, сформулирована цель и поставлены задачи работы, ее научная новизна и практическая значимость, приведены защищаемые положения, личный вклад автора и структура диссертации.

Первая глава посвящена краткому обзору литературных данных по методам получения и физико-химическим свойствам низкоразмерных люминофоров, допированных ионами переходных металлов. Сделаны выводы о современном состоянии исследований наноразмерного люминофора  $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ , указаны нерешенные к настоящему времени научные проблемы, на основании чего сформулирована цель и задачи диссертационной работы.

Во второй главе приведена классификация объектов и описание экспериментальных методик получения и исследования структуры и фотолюминесценции образцов.

В третьей главе описаны способы получения  $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$  (дезинтеграция путем высокоэнергетического размола, золь-гель метод, твердофазное спекание нанопорошков) и аттестации по кристаллической структуре, фазовому составу, размерам и морфологии наночастиц. Установлено, что частицы наименьшего размера (30 нм) формируются в результате дезинтеграции микроразмерного порошка путем высокоэнергетического размола, а золь-гель технология обеспечивает наилучшую степень кристалличности виллемита (степень кристалличности 98-100 %).

В четвертой главе показано, что во всех образцах  $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$  при возбуждении в УФ- и ВУФ-диапазоне наблюдается единственная интенсивная полоса ФЛ с максимумом при  $2,36 \pm 0,05$  эВ в зависимости от метода получения. В виллемите, полученном методом высокоэнергетического размола, деградация ФЛ обусловлена уменьшением количества люминесцирующих центров вследствие аморфизации структуры. Увеличение времени затухания свечения от 13 до 35 мс вызвано захватом носителей заряда дефектами, создаваемыми размолом. Повышение концентрации марганца от 0,1 до 5 ат.% в нанопорошках  $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ , синтезированных золь-гель методом, приводит к уменьшению квантового выхода фотолюминесценции, неэкспоненциальному виду кинетики и уменьшению времени затухания свечения от 100 до 1 мс вследствие обменного взаимодействия между близкорасположенными ионами марганца. Локализация наночастиц ксерогеля  $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$  в порах анодного оксида алюминия, приводит к смещению максимума полосы ФЛ и ускорению кинетики затухания фотолюминесценции в полосе 2,4 эВ на шесть порядков по сравнению с объемным материалом вследствие безызлучательной рекомбинации на интерфейсах наночастица  $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ /пора.

В заключении перечислены результаты работы и предложены перспективы дальнейшей разработки темы исследования.

Диссертация представляет собой законченную работу, изложенную понятным языком.

По работе имеется ряд замечаний:

1. Ширина запрещенной зоны  $Zn_2SiO_4$  равна 5.6 эВ. Смещение границы поглощения в нанопорошках при увеличении концентрации Mn до 4.1 эВ невозможно. Скорее всего

резкое увеличения поглощения в этой области спектра обусловлено созданием околodefектных экситонов в кристалле с высоким уровнем дефектности.

2. В тексте работы автор оперирует терминами, например, «низкоразмерный» (в том числе в названии), «ксерогель», «степень кристалличности», «интерфейс», не приводя их определения. Из контекста не всегда ясно, что понимается под указанными терминами.

3. В тексте работы на рисунке 4.4 и в автореферате на рисунке 5 приведена кинетика затухания фотолюминесценции виллемита, полученного методом высокоэнергетического размола. Кривая, которая соответствует 15 минутам размола, имеет неэкспоненциальную форму и не коррелирует с кривыми затухания других образцов. Исчерпывающего объяснения этому не приведено.

4. Показано, что распределение ксерогеля в нанокompозитах  $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$  @ ПАОА меняется по глубине поры. Наблюдается искажение стехиометрии по глубине. Очевидно должны появляться фазы Zn, Si. Не может ли это быть причиной изменения люминесцентных характеристик материала?

Общее заключение по диссертации К.А. Сергеевой:

Содержание диссертации соответствует специальностям 01.04.07 – Физика конденсированного состояния и 02.00.21 – Химия твердого тела. Автореферат диссертации соответствует ее содержанию и адекватно отражает полученные результаты. Отмеченные недостатки носят частный характер и не умаляют общей научной значимости.

Диссертационная работа «Синтез и фотолюминесценция допированного марганцем низкоразмерного виллемита» является завершенной научно-квалификационной работой и удовлетворяет всем критериям, предъявляемым к работам на соискание научной степени кандидата наук в соответствии с п. 9 Положения о присуждении ученых степеней. Считаем, что Сергеева Ксения Андреевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальностям 01.04.07 – Физика конденсированного состояния и 02.00.21 – Химия твердого тела.

Диссертационная работа Сергеевой К.А. и отзыв на нее обсуждены на научном семинаре кафедры лазерной и световой техники ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» «\_25\_» декабря 2017 г.

Зав.кафедрой лазерной  
и световой техники, к.ф.-м.н.  
Тел.: 8 (3822) 41-98-34  
E-mail: [elp@tpu.ru](mailto:elp@tpu.ru)



Полисадова Елена Федоровна

Профессор кафедры лазерной  
и световой техники, д.ф.-м.н., з.д.н.  
Тел.: 8 (3822) 41-98-31  
E-mail: [lisitsyn@tpu.ru](mailto:lisitsyn@tpu.ru)



Лисицын Виктор Михайлович

Полное наименование организации: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»  
Адрес: Россия, 634050, г. Томск, проспект Ленина, дом 30.  
Тел.: 8 (3822) 60-63-33, e-mail: [tpu@tpu.ru](mailto:tpu@tpu.ru)

