

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертационной работе
Трофимовой Елены Сергеевны «Время-разрешённая
спектроскопия фосфатов, легированных редкоземельными ионами»,
представленной на соискание учёной степени кандидата
физико-математических наук по специальности 1.3.6. Оптика

Диссертационная работа Е.С. Трофимовой посвящена исследованию люминесцентных свойств серии фосфатных люминофоров, легированных редкоземельными ионами. Современный интерес к люминесцентным материалам на основе редкоземельных ионов обусловлен широким рядом их возможных применений, в частности, в детекторах ионизирующего излучения (как сцинтилляторов), в том числе для медицинских применений, а также в светодиодных лампах для бытового освещения. Несмотря на большой объем исследований, выполненных по данной тематике, остаются нерешенными ряд научных проблем, связанных с недостатками используемых в настоящее время люминесцентных материалов для данных применений.

Одним из самых актуальных и активно развивающихся направлений исследований, где требуется использование быстрых сцинтилляторов, является разработка более совершенных позитронно-эмиссионных томографов (ПЭТ). Для получения ПЭТ-сканеров с более высоким пространственным разрешением необходимо существенно повысить временное разрешение сцинтилляционных детекторов. В большинстве современных быстрых сцинтилляторов в качестве люминесцирующего иона используются ионы Ce^{3+} , обладающие быстрой люминесценцией на разрешенных правилами отбора межконфигурационных $5d-4f$ переходах. Для повышения быстродействия сцинтилляторов вместо ионов Ce^{3+} в качестве активирующих ионов могут использоваться другие редкоземельные ионы с более коротковолновой, а значит, и более быстрой $5d-4f$ люминесценцией, в частности, ионы Pr^{3+} .

В то же время, продолжается поиск новых эффективных люминофоров для светодиодных источников белого света. Хотя к настоящему времени разработано большое количество практических люминофоров для таких источников, остается нерешенной проблема выбора оптимального красного люминофора для светодиодных источников теплого белого света, т.е. для светодиодных ламп белого света с высоким индексом цветопередачи. Используемые в настоящее время коммерческие красные люминофоры, созданные на основе люминесценции

ионов Eu^{2+} , имеют широкополосный спектр, часть которого заходит в длинноволновую (ближнюю ИК) область, где человеческий глаз уже не чувствителен к излучению, что снижает световую эффективность таких ламп, т.е. более предпочтительно использовать красный люминофор, излучающий узкополосный спектр. Многие редкоземельные ионы, обладающие узкими линиями излучения в красной области, например, ионы Pr^{3+} и Sm^{3+} , потенциально позволяют решить данную проблему.

Таким образом, работа Е.С. Трофимовой, в которой получены новые данные о люминесцентных свойствах серии из нескольких фосфатных люминофоров, активированных редкоземельными ионами, в частности ионами Pr^{3+} , несомненно является актуальной.

Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, заключения, списка публикаций автора по теме диссертации и списка цитируемой литературы. Общий объем диссертации составляет 124 страницы, включая 57 рисунков и 3 таблицы. Список литературы содержит 117 наименований.

Во **введении** обосновываются актуальность темы исследования, научная новизна диссертационной работы и практическая значимость полученных результатов, формулируются цели и задачи работы, перечислены положения, выносимые на защиту, а также приведены сведения о публикациях и апробации диссертационной работы.

В **первой главе** «Люминесцентные материалы на основе фосфатов, легированных ионами празеодима» дан обзор литературы по теме диссертации с анализом текущих научных проблем в данной области, на основе которого обосновываются конкретные цели и задачи диссертационной работы.

Во **второй главе** «Объекты и методы исследования» описываются детали процессов синтеза исследованных материалов, приводятся результаты характеристики кристаллической структуры синтезированных объектов методом порошковой рентгеновской дифракции, а также описываются использованные методы исследования люминесцентных свойств данных люминофоров и технические данные установок, на которых проводились измерения.

В **третьей главе** «Внутрицентровая люминесценция ионов празеодима в фосфатах» представлены результаты спектрально-кинетических исследований люминесцентных свойств четырех синтезированных фосфатных люминофоров LiSrPO_4 , $\text{Sr}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7$, $\text{Sr}_9\text{Sc}(\text{PO}_4)_7$ и KLuP_2O_7 , легированных ионами Pr^{3+} , при импульсном возбуждении электронным пучком (импульсная катодолюминесценция), а также при оптическом и рентгеновском возбуждении. Измерения выполнены в широком диапазоне температур от 5 до 700 К.

В **четвёртой** главе «Люминесцентные свойства $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}$, солегированного ионами Na^+ , Mg^{2+} » исследуется воздействие солегирования люминофора $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ ионами Na^+ и Mg^{2+} на его люминесцентные свойства, в частности, на спектральные и временные характеристики 5d-4f люминесценции ионов Pr^{3+} .

В **пятой** главе «Люминесцентные свойства $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}$, солегированного ионами Dy^{3+} , Sm^{3+} » исследуются образцы фосфата LiSrPO_4 , легированного Pr^{3+} и солегированного ионами Sm^{3+} или Dy^{3+} . Упор делается на исследования люминесцентных свойств данных материалов при фотовозбуждении в оптическом диапазоне спектра с учетом возможных применений этих люминофоров в светодиодных источниках белого света.

В **шестой** главе «Дефекты в матрицах фосфатов» проводится сравнительное исследование люминесцентных свойств фосфатов с точки зрения влияния на эти свойства наличия дефектов, в том числе с привлечением метода термостимулированной люминесценции. Рассматриваются также вопросы передачи энергии между дефектами и легирующими ионами. Полученные результаты сравниваются с литературными данными по дефектам в других люминесцентных материалах. На основе проведенного анализа формулируются гипотезы о возможной природе выявленных дефектов кристаллической структуры в исследованных фосфатных люминофорах.

В **заключении** приводятся основные результаты и выводы работы, а также предлагаются возможные перспективные направления дальнейших исследований по тематике диссертации.

Автореферат соответствует тексту диссертационной работы.

В целом, диссертация Е.С. Трофимовой выполнена на высоком научном уровне и несомненно заслуживает положительной оценки. Результаты работы были опубликованы в шести статьях в рецензируемых научных журналах, а также были широко представлены на Российских и Международных научных конференциях. В качестве основных **достоинств работы** можно выделить следующие:

- Диссертация посвящена тематике поиска и исследований новых люминесцентных материалов, легированных редкоземельными ионами, которая является на данный момент особенно актуальной в связи с двумя важными применениями: в сцинтилляционной технике, в частности, в позитронно-эмиссионных томографах, и в светодиодных источниках белого

света. В диссертации показано, что изученные в диссертации фосфаты, легированные ионами Pr^{3+} , а также солегированные другими редкоземельными ионами (Sm^{3+} , Dy^{3+}) имеют определенный потенциал для обоих применений.

- В диссертационной работе выполнен большой объём экспериментальных исследований с применением разнообразных методик и современного оборудования, что подтверждает достоверность полученных результатов. Экспериментальные данные представлены с чёткой и логичной структурой, удобной для восприятия и анализа, с чёткими выводами по каждой главе. Широкий набор объектов исследования дал возможность выявить общие закономерности в люминесцентных свойствах фосфатных материалов, легированных ионами празеодима.

- В работе проведён тщательный анализ полученных результатов в сравнении с результатами других авторов по сходной тематике, что показывает хорошую осведомлённость автора о смежных областях и методиках исследований. На основании результатов такого анализа сформулированы гипотезы о природе общих особенностей свойств исследованных люминесцентных материалов, связанных с наличием дефектов и затрудняющих их практическое применение, а также намечены возможные пути дальнейших исследований для улучшения этих свойств.

В то же время по работе имеется ряд замечаний:

- Для ряда исследованных материалов утверждается, что кривая температурной зависимости выхода люминесценции не аппроксимируется формулой Мотта, но без каких-либо объяснений этого факта. Однако температурные зависимости для этих материалов были измерены в достаточно низкотемпературном диапазоне, обычно до комнатной температуры, а температурное тушение люминесценции в аналогичных материалах наблюдается при более высокой температуре, как, например, в $\text{KLuP}_2\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$, исследованном в разделе 3.4.4.

- Спектры возбуждения люминесценции $\text{Sr}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7:\text{Pr}^{3+}$ (Рис. 3.6 (а)) и $\text{KLuP}_2\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$ (Рис. 3.15 (а)) получены с низким спектральным разрешением и в диапазоне энергии фотонов ниже 6 эВ, тогда как для других объектов получены данные о спектрах возбуждения при более высоких энергиях, включая область фундаментального поглощения матрицы, что очень важно для выяснения эффективности передачи энергии от матрицы на примесный ион.

- В главе 4, со ссылкой на главу 2, указывается, что анализ структуры $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}/\text{Na}$ показал значительное содержание примесной неидентифицированной фазы. Этот факт накладывает ограничения на сравнительный анализ люминесцентных свойств объектов с примесями и без, хотя изменения кристаллической структуры при добавлении Na^+ упомянуты в тексте как возможный фактор изменения люминесцентных свойств.

Отмеченные замечания, однако, не снижают общей высокой оценки полученных в работе важных и интересных результатов, которые внесли существенный вклад в исследование люминесцентных материалов на основе фосфатных матриц, в частности, активированных ионами Pr^{3+} .

Считаю, что диссертация «Время-разрешённая спектроскопия фосфатов, легированных редкоземельными ионами» соответствует специальности 1.3.6. «Оптика» и требованиям «Положения о присуждении учёных степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова», предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор — Трофимова Елена Сергеевна — заслуживает присуждения искомой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.6. «Оптика».

Официальный оппонент:

доктор физико-математических наук, профессор, высококвалифицированный главный научный сотрудник лаборатории взаимодействия излучения с веществом Физического института имени П.Н. Лебедева Российской академии наук (ФИАН)

Махов Владимир Николаевич

11.09.23

119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 53

Телефон: +7 (499) 132-65-75; e-mail: makhovvn@lebedev.ru

Подпись Махова В.Н. заверяю:

заместитель директора ФИАН

д.ф.-м.н., профессор

Рябов В.А.