

**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА**

На правах рукописи



Трофимова Елена Сергеевна

**Время-разрешённая спектроскопия фосфатов,
легированных редкоземельными ионами**

Специальность:

1.3.6. Оптика

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2023

Работа выполнена на кафедре экспериментальной физики Физико-технологического института Уральского федерального университета имени первого президента России Б.Н. Ельцина.

Научный руководитель: **Пустоваров Владимир Алексеевич,**
доктор физико-математических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Махов Владимир Николаевич,**
доктор физико-математических наук, профессор,
высококвалифицированный главный научный сотрудник
лаборатории взаимодействия излучения с веществом Физического
института имени П.Н. Лебедева Российской академии наук

Оксенгендлер Борис Леонидович,
доктор физико-математических наук, профессор,
ведущий научный сотрудник лаборатории
высокотемпературных композитных материалов и покрытий
Института материаловедения НПО «Физика–Солнце»
Академии наук Республики Узбекистан

Каменских Ирина Александровна,
кандидат физико-математических наук,
доцент кафедры оптики, спектроскопии и физики наносистем
физического факультета Московского государственного
университета имени М.В. Ломоносова

Защита диссертации состоится «5» октября 2023 года в 15:00 на заседании диссертационного совета МГУ.013.6 на физическом факультете Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 2, физическая аудитория имени Р.В. Хохлова.

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций Научной библиотеки Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова (адрес: 119192, г. Москва, Ломоносовский проспект, д. 27) и в сети Интернет:

<https://dissovet.msu.ru/dissertation/013.6/2595>

Автореферат разослан « 11 » июля 2023 года.

Учёный секретарь
диссертационного совета МГУ.013.6,
доктор физико-математических наук, доцент
kosareva@physics.msu.ru

 О.Г. Косарева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

В настоящее время внимание исследователей в области люминесцентных материалов привлекает поиск и исследование свойств соединений для потенциального использования в качестве люминофоров для источников освещения, а также для детекторов ионизирующего излучения – сцинтилляторов.

Интерес к новым материалам для сцинтилляторов, в частности, показывающим быстрый отклик, вызван растущей потребностью в более эффективных детекторах ионизирующего излучения в различных областях применения от медицинского диагностического оборудования до приборов, используемых в целях безопасности. В случае медицинского оборудования, например, позитрон-эмиссионных томографов, критически важной характеристикой сцинтилляционного материала является быстрое время затухания люминесценции. Это важно для повышения как пространственного, так и временного разрешения детекторов, и, следовательно, для улучшения качества получаемых изображений. Сцинтилляторы на основе материалов, легированных редкоземельными ионами (РЗИ), демонстрируют время затухания эмиссии порядка десятков наносекунд. Среди них особо выделяются материалы, легированные ионами Ce^{3+} или Pr^{3+} . Последний, введённый в качестве иона замещения, позволяет достичь времён затухания люминесценции в два-три раза короче, чем в тех же матрицах, легированных ионами Ce^{3+} . Так, например, в кристаллах $\text{LuAlO}_3:\text{Ce}^{3+}$ время затухания люминесценции Ce^{3+} 55-65 нс, тогда как в $\text{LuAlO}_3:\text{Pr}^{3+}$ тот же параметр может достигать 20-22 нс [1].

Эффективная быстрая люминесценция ионов Pr^{3+} требует от материала матрицы выполнения определенных условий. Под эффективностью здесь следует понимать исключительное присутствие в спектрах люминесценции быстрых межконфигурационных $4f^1 5d^1 \rightarrow 4f^2$ переходов, расположенных в ультрафиолетовой (УФ) области спектра и отсутствие внутриконтинуальных $4f \rightarrow 4f$ переходов (видимая и ближняя инфракрасная (ИК) области спектра). Эти условия, сформулированные в работе [2], следующие. Во-первых, стоксов сдвиг эмиссии иона Pr^{3+} не должен превышать 3000 см^{-1} . Во-вторых, первое (нижайшее по энергии) возбуждённое состояние $4f^1 5d^1$ иона Pr^{3+} должны находиться ниже по энергии, чем уровень 1S_0 (высшее возбуждённое состояние $4f$ оболочки). В-третьих, должен наблюдаться эффективный перенос энергии от матрицы к ионам Pr^{3+} .

В то же время, растёт потребность в новых люминофорах для светодиодов белого света, используемых для освещения, способных заменить флуоресцентные лампы и светодиоды прошлых поколений. Принцип их работы заключается в возбуждении люминесценции люминофора полупроводниковым диодом, излучающим в синей или ультрафиолетовой областях спектра, что делает возможной генерацию белого света в результате смешения эмиссии полупроводникового светодиода и люминофора, либо исключительно благодаря особенному спектру люминесценции

последнего. Однако, несмотря на огромный объём исследований материалов на основе самых различных матриц и активаторов, поиск оптимальных по спектральным свойствам и сложности синтеза люминофоров продолжается. Практическому применению многих исследованных люминофоров препятствует низкая конверсионная эффективность, химическая нестабильность или сложная технология изготовления таких конверторов света.

Среди материалов, удовлетворяющим как требованиям к потенциальным сцинтилляторам, так и требованиям к потенциальным люминофорам для светодиодов, выделяется группа фосфатов за счёт их особых свойств, таких как широкая запрещённая зона, высокая температурная стабильность эмиссии, химическая стойкость, отсутствие гигроскопичности. Тем не менее, в литературе сообщается о тех или иных негативных свойствах фосфатов, приводящим к неудовлетворительным характеристикам люминесценции введённых в них РЗИ. В частности, имеются сведения о влиянии дефектов кристаллической структуры фосфатов на их оптические свойства. Однако, обзорные работы, которые обобщали бы данные о различных фосфатах и делали попытку дать обоснование обнаруженным закономерностям, в настоящее время отсутствуют.

Таким образом, научная проблема заключается в отсутствии обобщённых данных об особенностях люминесценции РЗИ в различных матрицах фосфатов, а также о природе и влиянии дефектов на процессы переноса энергии от матрицы к РЗИ, а также о способах устранения таких дефектов. Исследование проблемы позволит расширить представления о новых перспективных оптических материалах на основе фосфатов, легированных РЗИ.

Степень проработанности темы исследования

Исследования фосфатов, легированных различными РЗИ, широко ведутся как в России, так и за рубежом. Многие разновидности кристаллов фосфатов исследованы с точки зрения их структурных особенностей, в том числе вычислительными методами, а также с точки зрения их люминесцентных свойств. Активно изучаются фосфаты, легированные РЗИ: Eu^{3+} , Eu^{2+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} , Pr^{3+} , Ce^{3+} , Tb^{3+} . Среди множества работ, большая часть рассматривает их как потенциальные люминофоры для светодиодов, и значительно меньшая – как сцинтилляционные материалы.

Цели и задачи работы

Цель работы – экспериментальное исследование спектрально-люминесцентных свойств фосфатов, легированных РЗИ, в частности, Pr^{3+} , для установления закономерностей релаксации возбужденных состояний примесного центра (центров), определение роли матрицы в процессах переноса энергии электронных возбуждений.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Для микрокристаллических порошков LiSrPO_4 , KLuP_2O_7 , $\text{Sr}_9\text{Sc}(\text{PO}_4)_7$, $\text{Sr}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7$, легированных ионами Pr^{3+} , а также LiSrPO_4 , солегированного ионами $\text{Pr}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ и $\text{Pr}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$, исследовать люминесцентные свойства в широком интервале температур и энергий возбуждения люминесценции с применением комплекса экспериментальных методик.

2. На основе спектроскопических исследований провести сравнительный анализ характеристик люминесценции ионов Pr^{3+} в данных матрицах.

3. Описать процессы переноса энергии от матрицы примесным ионам, а для LiSrPO_4 , солегированного ионами Pr^{3+} и Dy^{3+} или Sm^{3+} , а также между примесными РЗИ.

4. Пользуясь как полученными экспериментальными результатами, так и данными релевантных научных работ, выявить и описать характерные особенности и закономерности люминесценции ионов Pr^{3+} в фосфатах.

Объект и предмет исследования

Объектами исследования являются микрокристаллические порошки фосфатов, легированных редкоземельными ионами Pr^{3+} : LiSrPO_4 , KLuP_2O_7 , $\text{Sr}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7$, $\text{Sr}_9\text{Sc}(\text{PO}_4)_7$, в том числе дополнительно солегированные ионами Dy^{3+} , Sm^{3+} , Na^+ , Mg^{2+} .

Предметом исследования являются спектрально-люминесцентные характеристики фосфатов, легированных редкоземельными ионами и влияния на них особенностей матриц фосфатов.

Методология и методы исследования

Микрокристаллические порошки LiSrPO_4 , KLuP_2O_7 , $\text{Sr}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7$, $\text{Sr}_9\text{Sc}(\text{PO}_4)_7$, легированные РЗИ, а также порошки LiSrPO_4 , солегированные парами ионов Pr^{3+} и Na^+ , Mg^{2+} , Dy^{3+} , Sm^{3+} , были получены методом твердофазного синтеза и аттестованы в Университете г. Верона (Италия) и в Тайюаньском университете технологии (Китай). Для аттестации использовались методы порошковой рентгеновской дифракции и расчёты по методу Ритвельда. Результаты были сопоставлены с данными базы International Centre for Diffraction Data (ICDD), в результате чего было показано соответствие с имеющимся данным рентгеновской дифракции для различных родственных по кристаллической структуре микрокристаллических порошков.

Для исследования спектрально-люминесцентных свойств образцов был использован ряд спектроскопических методик, исследования выполнены в диапазоне температур 5-700К:

- время-разрешённая импульсная катодолуминесцентная (ИКЛ) спектроскопия;
- фотолюминесцентная спектроскопия с использованием энергии возбуждающих фотонов в ультрафиолетовом (УФ) и вакуумном ультрафиолетовом (ВУФ) диапазонах, в том числе с применением синхротронного излучения (лаборатория MAX IV, Лунд, Швеция);
- рентгеновская люминесцентная спектроскопия, в том числе с применением импульсного синхротронного излучения рентгеновского диапазона (Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, Новосибирск).

Научная новизна

1. Впервые получены данные люминесцентной спектроскопии для микрокристаллических порошков LiSrPO_4 , KLuP_2O_7 , $\text{Sr}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7$, $\text{Sr}_9\text{Sc}(\text{PO}_4)_7$ при их легировании ионами Pr^{3+} , а также для LiSrPO_4 при солегировании другими редкоземельными, щелочными и щелочноземельными ионами.

2. Впервые описано систематическое проявление характерных дефектов кристаллической структуры фосфатов в их люминесцентных параметрах.

3. Впервые описан перенос энергии от дефектов кристаллических решёток LiSrPO_4 , KLuP_2O_7 , $\text{Sr}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7$, $\text{Sr}_9\text{Sc}(\text{PO}_4)_7$ к примесным РЗИ и от ионов активаторов к дефектам.

4. Впервые проведён сравнительный анализ люминесцентных свойств некоторых фосфатов, легированных ионами Pr^{3+} , с точки зрения перспективы их применения в качестве сцинтилляционных материалов.

Теоретическая и практическая значимость работы

Полученные экспериментальные данные расширяют представление о спектрально-люминесцентных характеристиках фосфатов, легированных РЗИ. Совокупность представленных результатов с имеющимися данными релевантных исследований позволяет выявить ранее не отмеченную в литературе характерную общую особенность некоторых широкозонных фосфатов, которая ограничивает их потенциал к применению в сцинтилляционных детекторах ионизирующего излучения.

Положения, выносимые на защиту

1. Излучательная релаксация возбужденных состояний ионов Pr^{3+} в исследуемых фосфатах определяется преимущественно межконфигурационными $5d^14f^1 \rightarrow 4f^2$ переходами.

2. Кинетика затухания люминесценции ионов Pr^{3+} в исследованных фосфатах характеризуется доминирующим компонентом $\sim 17\text{-}20$ нс, вклад относительно медленных компонент ($\sim 70\text{-}100$ нс) не превышает 10% и определяется концентрацией дефектов.

3. Дефекты кристаллической структуры изученных фосфатов связаны с радикалами типа $[\text{PO}_4]^*$ и их производными, которые ответственны за широкие полосы в спектрах эмиссии в области 350-500 нм и оказывают влияние на процессы релаксации возбужденных состояний ионов Pr^{3+} .

4. В микрокристаллических порошках LiSrPO_4 , солегированных парами ионов $\text{Pr}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$ и $\text{Pr}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ реализуются условия для преимущественного формирования излучательных внутриконфигурационных $f \rightarrow f$ переходов в видимой спектральной области.

Степень достоверности результатов работы

Достоверность результатов определена использованием аттестованных образцов LiSrPO_4 , KLuP_2O_7 , $\text{Sr}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7$, $\text{Sr}_9\text{Sc}(\text{PO}_4)_7$, легированных РЗИ, а также аттестованного экспериментального оборудования. Полученные результаты хорошо коррелируют между собой, не находятся в противоречии с литературными данными. Верификация полученных данных подтверждается результатами исследований дефектов в стеклах SiO_2 , имплантированных РЗИ, где наблюдалось совпадение результатов, полученных с применением используемых нами люминесцентных методов, с известными литературными данными.

Апробация работы

Результаты работ докладывались на международных и всероссийских конференциях: XVII International Feofilov Symposium on Spectroscopy of Crystals Doped with Rare Earth and Transition Metal Ions (2018, Екатеринбург, Россия), VI Международная молодежная научная конференция. Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2019 (2019, Екатеринбург, Россия), VII Международная молодежная научная конференция. Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2020 (2020, Екатеринбург, Россия), 7th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (2020, Томск, Россия), 11th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUMDeTR, Быдгощ, Польша, 2021), Научно-практическая конференция «Редкие металлы и материалы на их основе: технологии, свойства и применение» («РедМет-2021») («Сажинские чтения») (2021, Москва, Россия), Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых (ВНКСФ-26.2) (2022, Уфа, Ростов-на-Дону, Россия). Результаты исследований обсуждались на научных семинарах в Институте физики Университета Тарту и НИИЯФ МГУ.

Доклад автора «Energy Transfer in LiSrPO₄ Doped with Pr³⁺ and co-Doped with Dy³⁺, Sm³⁺» на конференции 7th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (2020, Томск, Россия) был отмечен лучшим в секции радиационной физики твёрдого тела. Доклад автора «Время-разрешённая спектроскопия комплексных фосфатов, легированных редкоземельными ионами» на Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых (ВНКСФ-26.2) (2022, Уфа, Ростов-на-Дону, Россия) был признан лучшим в секции «Оптика и спектроскопия».

В 2019 и 2020 годах автором были получены гранты на проведение научных исследований по программе «Dora Plus grant for visiting doctoral students» Университета г. Тарту (Эстония).

Публикации

Основные результаты диссертации изложены в 11 печатных работах, в том числе 4 статьях в рецензируемых научных журналах, удовлетворяющих «Положению о присуждении учёных степеней в МГУ имени М.В. Ломоносова», 2 публикациях в других рецензируемых научных изданиях и 5 публикациях в сборниках трудов и тезисов конференций. Список работ автора приведён в конце автореферата.

Личный вклад автора

Все представленные в диссертационной работе экспериментальные результаты получены автором лично, либо при его определяющем участии.

Цели и задачи исследований были сформулированы совместно с научным руководителем.

Практически весь комплекс экспериментальных спектроскопических исследований был проведён автором самостоятельно в лаборатории Физики твёрдого тела Физико-технологического института УрФУ (г. Екатеринбург), а также в Лаборатории физики ионных кристаллов Института физики Университета Тарту (г. Тарту, Эстония). Обработка, анализ, интерпретация спектроскопических данных были в основном проведены автором самостоятельно.

В работах, опубликованных в соавторстве, основополагающий вклад принадлежит соискателю в работах [A1, A2, A5-A11] (экспериментальные данные, составление и оформление текста, иллюстраций, процесс публикации) – вклад составляет не менее $\frac{1}{2}$. В работах [A3, A4] вклад соискателя составляет около $\frac{1}{4}$ (экспериментальные данные и связанный с конкретными результатами текст).

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения и списка литературы. Объем диссертации составляет 124 страницы, включая 57 рисунков, 3 таблицы. Список литературы содержит 117 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность исследований, проведённых в рамках подготовки диссертационной работы. Сформулированы задачи и цели исследования. Представлены основные положения, выносимые на защиту, описаны методы и объекты исследования.

В первой главе обсуждаются и анализируются имеющиеся научные данные, охватывающие тему диссертационного исследования. Приводится обзор литературы и научных работ, посвящённых люминесцентной спектроскопии ионов Pr^{3+} , в частности, в различных материалах на основе фосфатов. Рассматриваются основные физические и оптические свойства исследуемых объектов и объектов, аналогичным им по структуре и составу. Также рассматриваются некоторые аспекты люминесценции иона Pr^{3+} в различных материалах и факторы, влияющие на её характеристики. На основе литературного обзора обосновываются конкретные цели и задачи диссертационной работы.

Во второй главе приводится детальное описание методов синтеза объектов, экспериментальных методов, применённых для исследования оптико-спектральных характеристик объектов, технические характеристики использованного экспериментального оборудования.

Поликристаллические порошки LiSrPO_4 (с примесями Pr^{3+} , Na^+ , Mg^{2+} , Dy^{3+} , Sm^{3+}), KLuP_2O_7 (с примесью Pr^{3+}), $\text{Sr}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7$ и $\text{Sr}_9\text{Sc}(\text{PO}_4)_7$ (с примесью Pr^{3+}) были получены методом реакции твёрдого тела в Лаборатории люминесцентных материалов Университета Вероны (первые два объекта), а также в Тайюаньском университете технологии (последние два объекта). Для аттестации образцов использован метод рентгеновской дифракции (XRD). Приводятся дифрактограммы исследуемых образцов, показывающие их фазовый состав.

Для исследования люминесцентных свойств материалов использовались такие методы как фотолюминесцентная спектроскопия в УФ, видимом и ИК диапазоне, в том числе, с применением синхротронного излучения, рентгеновская люминесцентная спектроскопия, а также импульсная катодолюминесцентная спектроскопия (ИКЛ) с временным разрешением. Измерения проводились в широком интервале температур 5-700 К.

Спектры фотолюминесценции были исследованы в Лаборатории физики твердого тела Физико-технологического института Уральского федерального университета и в Лаборатории физики ионных кристаллов Института физики Университета Тарту (Эстония). В первой лаборатории использовалась установка на основе дейтериевой лампы мощностью 400 Вт в качестве источника возбуждающего излучения в диапазоне 3,5-5,8 эВ.

Для изучения спектров фотолюминесценции (ФЛ) и спектров возбуждения ФЛ (СВЛ) в более высоком разрешении использовалось синхротронное излучение как источник возбуждения. Эта часть экспериментальных исследований была проведена в лаборатории MAX IV (Лунд, Швеция) на канале FinEstBeAMS. Спектры были исследованы при температуре 5 К в диапазоне энергий возбуждающих фотонов 4,5-11 эВ.

Спектры импульсной катодолюминесценции (ИКЛ) с временным разрешением, а также кинетики затухания ИКЛ были измерены в Лаборатории физики ионных кристаллов Университета г. Тарту с использованием импульсного электронного ускорителя Radan-330A ($E = 120 \text{ keV}$, $\text{FWHM} = 200 \text{ пс}$, частота 5 Гц) как источника возбуждающего излучения. Спектры были измерены в «быстром» (0-32 нс) и «полном» (0-2 мс) временных окнах. Временные характеристики люминесценции оцениваются посредством изучения кинетик затухания ИКЛ. Кинетика затухания люминесценции традиционно аппроксимируется мультиэкспоненциальным приближением вида:

$$I(t) = \sum A_i \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) + I_0 \quad (1)$$

где I_0 – вклад медленных компонент кинетики затухания, формирующих «пьедестал», A_i – амплитудный максимум каждой экспоненциальной компоненты со временем затухания τ_i .

Для исследования спектров люминесценции при возбуждении рентгеновским излучением и кривых термостимулированной люминесценции (ТСЛ) были применены: рентгеновская трубка БСВ-2 (Лаборатория физики твердого тела, Физико-технологический институт Уральского федерального университета), а также импульсное синхротронное излучение рентгеновского диапазона (канал №6 накопителя ВЭПП-3 в Институте ядерной физики им. Будкера (Новосибирск) ($E = 3-60 \text{ кэВ}$, FWHM импульса – 1 нс, частота $\sim 8 \text{ МГц}$, регистрация с субнаносекундным временным разрешением).

Третья глава посвящена изучению внутрицентровой люминесценции ионов Pr^{3+} в микропорошках LiSrPO_4 , $\text{Sr}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7$, $\text{Sr}_9\text{Sc}(\text{PO}_4)_7$, KLuP_2O_7 разнообразными экспериментальными методами. В главе представлены спектры ФЛ при различных энергиях фотонов и видах возбуждения в широком диапазоне температур, а также кинетики затухания люминесценции.

Так, в образцах $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ (концентрация Pr^{3+} 1 мол.%) наблюдается быстрая интенсивная эмиссия ионов Pr^{3+} . На рисунке Рисунок 1(а) представлен спектр ИКЛ $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}$, измеренный при комнатной температуре. Здесь область эмиссии $5d^1 4f^1 \rightarrow 4f^2$ приходится на 200-300 нм. В

спектре, однако, значимо проявление медленных внутриконтинуальных переходов $4f \rightarrow 4f$ в области длин волн выше 450 нм.

Кроме того, в спектральной области 350-450 нм наблюдается низкое по интенсивности свечение, которое может происходить как из межконтинуальных переходов $5d^1 4f^1 \rightarrow 4f^2$ (более высокие энергетические уровни), так и принадлежать дефектам неясной природы. Более подробно эта особенность рассматривается в шестой главе.

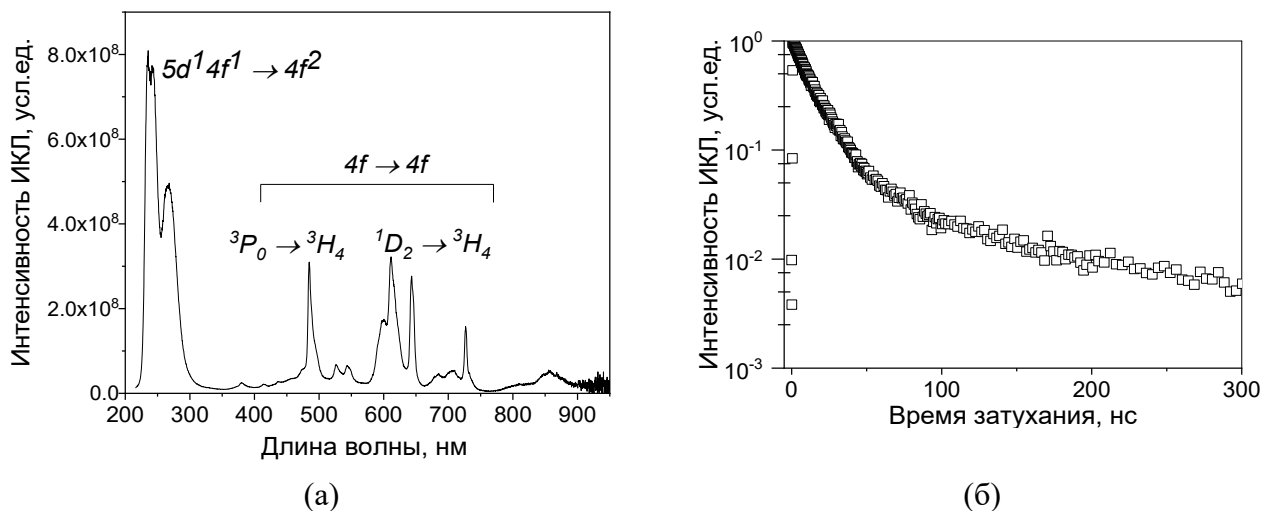


Рисунок 1 – (а) Спектр ИКЛ LiSrPO₄:Pr³⁺ (1%), T = 295 К; (б) Кинетика затухания люминесценции LiSrPO₄:Pr³⁺, измеренная на длине волны излучения $\lambda = 265$ нм, T = 295 К

Кинетика затухания ИКЛ LiSrPO₄:Pr³⁺ показана на рисунке 1(б). Кривая аппроксимируется выражением (1) двумя экспоненциальными компонентами с параметрами $\tau_1 = 18$ нс, $\tau_2 = 100$ нс, при этом вклад второго, медленного, компонента составляет порядка 1%. Это говорит о протекании замедленных процессов рекомбинации, которые могут быть связаны с захватом носителей заряда на ловушки в матрице. Наличие дефектов в матрице LiSrPO₄ было подтверждено в работе [3].

Исследование люминесцентных свойств LiSrPO₄:Pr³⁺ при селективном возбуждении показало зависимость относительной интенсивности $5d \rightarrow 4f$ и $4f \rightarrow 4f$ излучательных переходов от энергии возбуждения, а также наличие в матрице дефектов.

В Sr₉Lu(PO₄)₇:Pr³⁺ (1 мол.%), спектр ИКЛ которого представлен на рисунке 2(а)Рисунок 2, также наблюдается интенсивная эмиссия иона Pr³⁺ в области 250-350 нм. В спектре, записанном в «полном» временном окне, заметно присутствие излучения, соответствующего, предположительно, дефектам, а именно в областях 325-450 нм, 450-550 нм. Изучению особенностей этого излучения посвящена шестая глава.

Кинетика затухания люминесценции иона Pr³⁺ в матрице Sr₉Lu(PO₄)₇ также описывается мультиэкспоненциальным приближением (1) с временами затухания $\tau_1 = 25$ нс, $\tau_2 \sim 300$ нс, при этом амплитуда второй компоненты приближается к порядку 10⁻³. Кинетика затухания ИКЛ

$\text{Sr}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7:\text{Pr}^{3+}$ изображена на рисунке 2(б). Наличие «медленной» компоненты кинетики затухания люминесценции можно связать с наличием канала захвата носителей заряда на дефекты кристаллической решётки.

Исследование люминесцентных свойств $\text{Sr}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7:\text{Pr}^{3+}$ при селективном возбуждении показало интенсивное свечение дефектов и перенос энергии между примесным ионом и дефектами.

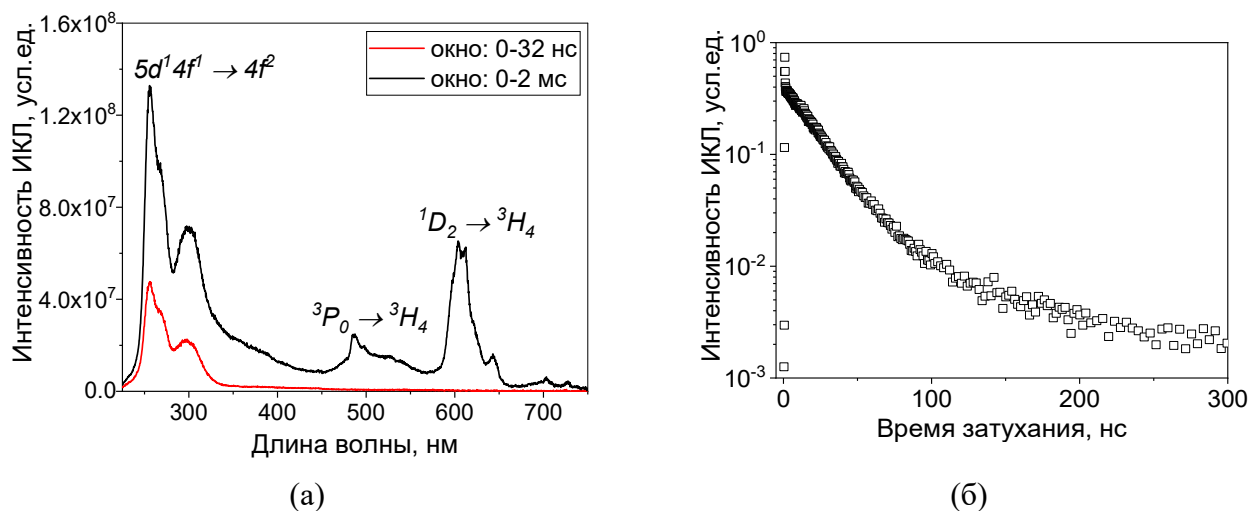


Рисунок 2 – (а) Спектры ИКЛ $\text{Sr}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7:\text{Pr}^{3+}$ (1%), измеренные в разных временных окнах: 0-32 нс, 0-2 мс, при температуре $T = 295$ К; (б) Кинетика затухания люминесценции $\text{Sr}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7:\text{Pr}^{3+}$, измеренная на длине волны излучения $\lambda = 267$ нм, $T = 295$ К

Интересно, что при замене Lu на Sc, то есть, в $\text{Sr}_9\text{Sc}(\text{PO}_4)_7$, спектроскопическая картина меняется значительно. Это видно из спектров ИКЛ $\text{Sr}_9\text{Sc}(\text{PO}_4)_7:\text{Pr}^{3+}$, которые изображены на рисунке 3(а). В спектре, измеренном в «полном» временном окне 0-2 мс, доминирует полоса, соответствующая переходам $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ и $^3P_0 \rightarrow ^3H_6$. В спектре также присутствует широкая полоса излучения, занимающая область от 300 до 550 нм. Как и в других исследованных объектах, полоса с центром в ~ 400 нм не может быть соотнесена с переходами Pr^{3+} и, вероятнее всего, относится к свечению некоторого дефекта.

Несмотря на сравнительно очень низкую интенсивность свечения в области межконфигурационных переходов Pr^{3+} (200-300 нм), для него была измерена кинетика затухания люминесценции. Она описывается преимущественно одним компонентом $\tau = 17$ нс, вклад более медленных компонент (>100 нс) не превышает 1%.

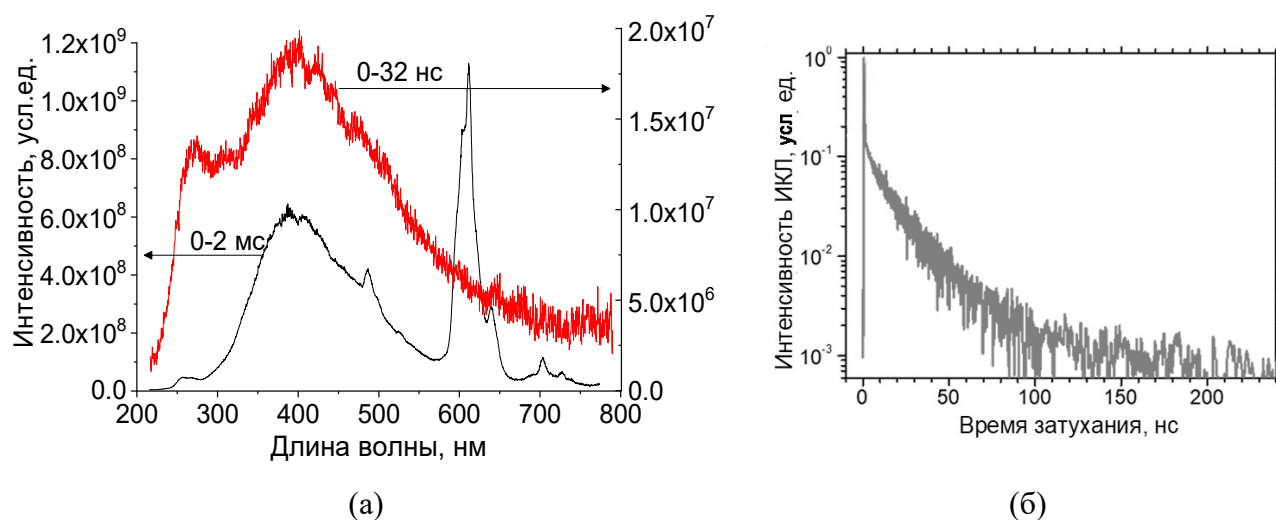


Рисунок 3 – (а) Спектры ИКЛ $\text{Sr}_9\text{Sc}(\text{PO}_4)_7:\text{Pr}^{3+}$ (1%), измеренные во временных окнах 0-32 нс, 0-2 мс; (б) Кинетика затухания люминесценции $\text{Sr}_9\text{Sc}(\text{PO}_4)_7:\text{Pr}^{3+}$, $\lambda = 265$ нм, $T = 295$ К

Исследование люминесцентных свойств $\text{Sr}_9\text{Sc}(\text{PO}_4)_7:\text{Pr}^{3+}$ при селективном фотонном возбуждении показало перенос энергии между примесным ионом и дефектами.

В микрокристаллических порошках $\text{KLuP}_2\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$ (1 мол.%) практически не наблюдается эмиссия, связанная с $4f \rightarrow 4f$ переходами Pr^{3+} , см. рисунок 4(а).

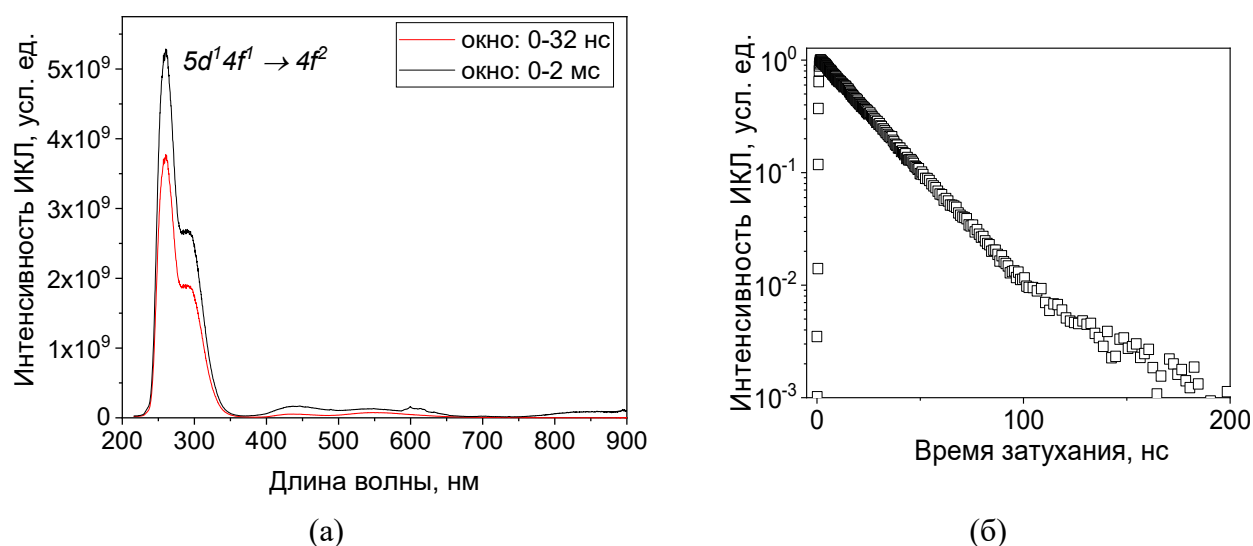


Рисунок 4 – (а) Спектры ИКЛ $\text{KLuP}_2\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$ (1%), измеренные в разных временных окнах: 0-32 нс, 0-2 мс, при температуре $T = 5$ К; (б) Кинетика затухания люминесценции $\text{KLuP}_2\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$, измеренная на длине волны излучения $\lambda = 260$ нм, $T = 295$ К

Кинетика затухания ИКЛ $\text{KLuP}_2\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$ также демонстрирует экспоненциальный характер и может быть аппроксимирована выражением (1) с параметрами $\tau_1 = 17$ нс и $\tau_2 = 70$ нс, причем амплитуда последнего компонента не превышает порядка 10^{-2} . Заметного этапа нарастания кинетики ИКЛ не наблюдается. Как и в вышеупомянутых объектах, при селективном возбуждении люминесценции $\text{KLuP}_2\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$ в его спектрах эмиссии проявляется свечение дефектов.

Для изучения процессов, оказывающих негативное влияние на эффективность излучательной релаксации возбужденных состояний иона Pr^{3+} в рассматриваемых объектах, предлагается изучение спектральных характеристик и свойств тех же объектов при со-легировании ионами щелочноземельных и редкоземельных металлов.

В четвёртой главе рассматриваются спектрально-люминесцентные свойства микрокристаллических порошков $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}$, со-легированных ионами Na^+ и Mg^{2+} .

Целью введения ионов щелочноземельных металлов в $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ является устранение дефектов, образующихся по причине недостаточной компенсации заряда, так как трёхвалентные РЗИ с наибольшей вероятностью занимают позиции ионов Sr^{2+} в кристаллической решетке LiSrPO_4 [4]. Ожидается, что в $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ с дополнительными примесями ионов Na^+ или Mg^{2+} захват носителей заряда на ловушки матрицы будет ослаблен, что будет выражено в том числе в изменении кинетики затухания люминесценции иона Pr^{3+} ($4f^1 5d^1 \rightarrow 4f^2$ переходы) в смысле уменьшения вклада инерционных процессов затухания.

На рисунке 5 изображены спектры ИКЛ $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}/\text{Na}^+$ (концентрация Na^+ 1 мол.%) и $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}/\text{Mg}^{2+}$ (концентрация Mg^{2+} 1 мол.%), измеренные в «быстром» (0-32 нс) и «полном» (0-2 мс) временных окнах при комнатной температуре и $T = 5$ К. В спектрах, помимо полос, соответствующих $4f^1 5d^1 \rightarrow 4f^2$ переходам в области 200-300 нм, присутствуют также и линии, соответствующие $4f-4f$ переходам в ионе Pr^{3+} . Обнаруживается, как и в $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}$, излучение в области 300-400 нм, предположительно представляющее смесь свечения дефекта неизвестной природы и переходов $4f^1 5d^1 \rightarrow 4f^2$ на более высокие энергетические уровни $4f$ оболочки.

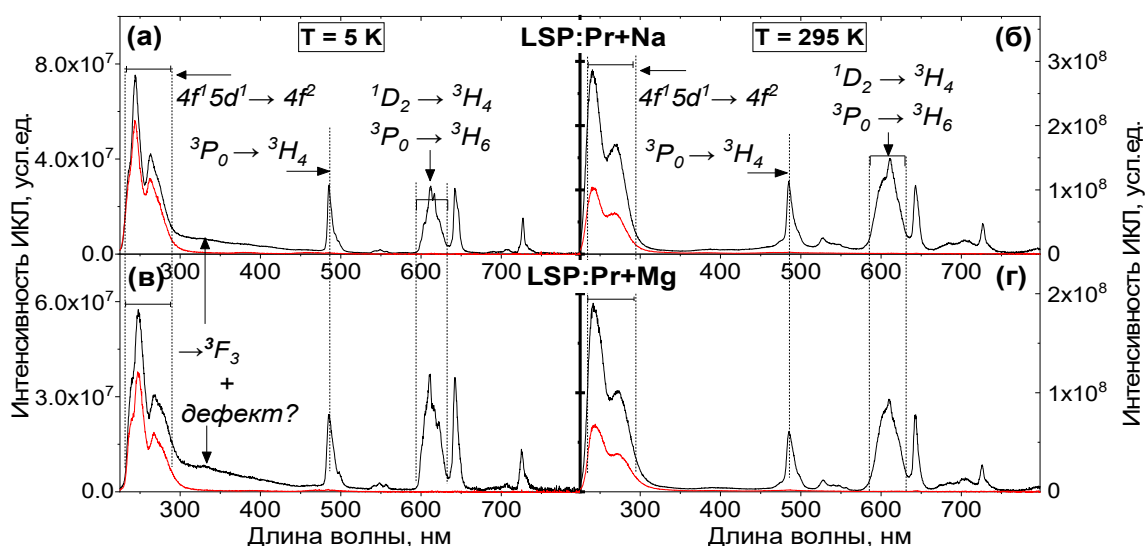


Рисунок 5 – Спектры ИКЛ $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}/\text{Na}^+$ (а, б) и $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}/\text{Mg}^{2+}$ (в, г), измеренные при $T = 295$ К (б, г) и $T = 5$ К (а, в) в «быстром» (0-32 нс, красные кривые) и «полном» (0-2 мс, черные кривые) временных окнах

Для определения влияния дополнительных примесей ионов Na^+ и Mg^{2+} на временные характеристики люминесценции ионов Pr^{3+} в матрице LiSrPO_4 были измерены кинетики затухания

ИКЛ $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}/\text{Na}^+$ и $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}/\text{Mg}^{2+}$ (рисунок 6). Кривые, им соответствующие, аппроксимируются приближением (1). При $T = 5 \text{ K}$ кинетика затухания ИКЛ описывается одним компонентом со значением $\tau = 10 \text{ нс}$ для $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}$, $\tau = 11 \text{ нс}$ для $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}/\text{Na}^+$ и $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}/\text{Mg}^{2+}$. Вклад «медленного» компонента, формирующего «пьедестал», составляет $\sim 10^{-3}$. При комнатной температуре все три кривые имеют два экспоненциальных компонента, где $\tau_1 = 18, 15$ и 18 нс для $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}$, $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}/\text{Na}^+$ и $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}/\text{Mg}^{2+}$ соответственно. Более медленный компонент τ_2 приближается к 100 нс во всех объектах, однако его вклад около 1%. Таким образом, введение примесей ионов щелочноземельных металлов Na^+ и Mg^{2+} в концентрации 1 мол.% привело к некоторым положительным изменениям во временных характеристиках ИКЛ $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}$, однако, увеличение концентрации этих примесей потенциально может усилить проявление эффекта.

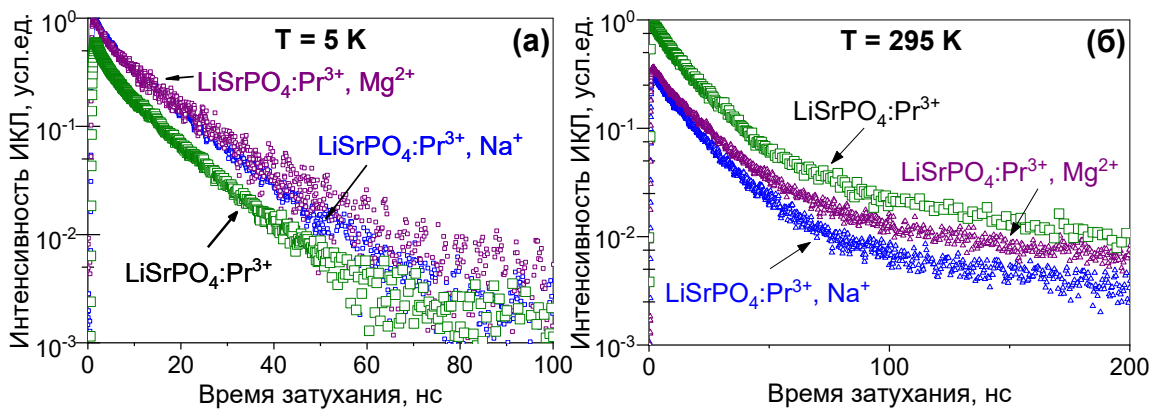


Рисунок 6 – Кинетики затухания ИКЛ $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ (зелёный), $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}/\text{Na}^+$ (синий) и $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}/\text{Mg}^{2+}$ (фиолетовый), измеренные на длине волны излучения $\lambda = 265 \text{ нм}$ при $T = 5 \text{ K}$ (а) и $T = 295 \text{ K}$ (б)

В пятой главе изучаются люминесцентные свойства микрокристаллических порошков LiSrPO_4 , легированных парами ионов Pr^{3+} , Dy^{3+} или Pr^{3+} , Sm^{3+} .

В связи с ожидаемым применением указанных люминофоров в источниках белого света – светодиодах, большой интерес представляют спектры их ФЛ при селективном возбуждении. В первую очередь были исследованы СВЛ для основных излучательных переходов (рисунок 7). В них явно видна возможность переноса энергии между ионами Pr^{3+} и Sm^{3+} , так как их спектры перекрываются. В случае пары $\text{Pr}^{3+}-\text{Dy}^{3+}$ этот процесс малоэффективен.

Спектры ФЛ для $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ и $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$ изображены на рисунке 8. Как и ожидается, в спектрах ФЛ объектов наблюдается набор линий в видимом диапазоне. В спектрах ФЛ $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$ действительно видны признаки переноса энергии между этими двумя РЗИ. В спектрах же $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ этот эффект практически не наблюдается.

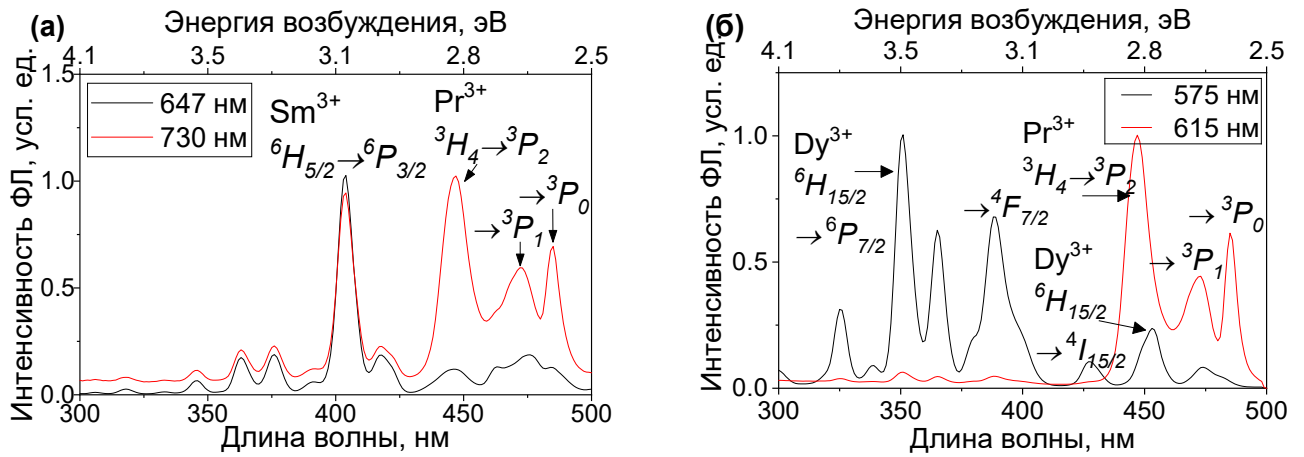


Рисунок 7 – Спектры возбуждения ФЛ: (а) $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$, (б) $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$, $T = 295 \text{ K}$

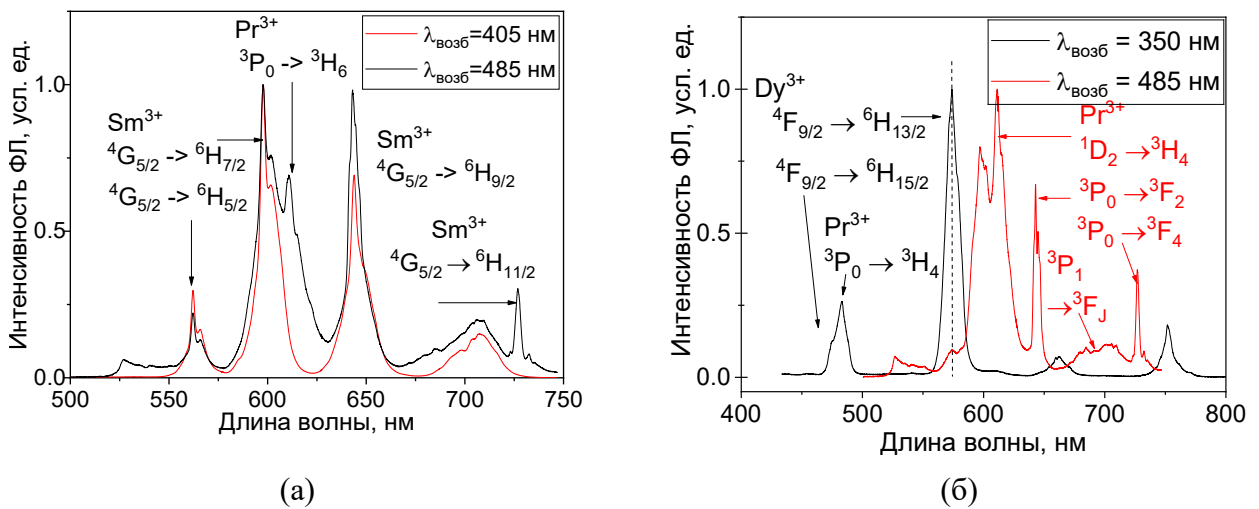


Рисунок 8 – Спектры ФЛ $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ (а), $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$ (б), $T = 295 \text{ K}$

В шестой главе рассматриваются свойства дефектов кристаллической решётки изучаемых объектов и их проявление в спектрах люминесценции. В спектрах люминесценции всех объектов были обнаружены широкие полосы в областях 300-500 нм и/или 500 нм. Для выяснения природы данной полосы излучения были изучены СВЛ.

На рисунке 9 представлены СВЛ для объектов на основе LiSrPO_4 , записанных для полосы 420 нм. В этих образцах в спектрах СВЛ проявляется полоса в области 300 нм, которая не может быть соотнесена с электронными переходами в ионе Pr^{3+} , поэтому она может соответствовать внутрицентровому возбуждению дефекта. Более того, схожая полоса наблюдается и в СВЛ, записанном для линии излучения 482 нм (${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_4$). Это свидетельствует о протекании процессов переноса энергии с дефекта на ионы Pr^{3+} . Это подтверждается и спектрами ФЛ объектов, измеренными при возбуждении фотонами $\lambda = 300 \text{ нм}$ (здесь в автореферате не показаны). В спектрах ФЛ помимо широкой полосы излучения с центром в области 420 нм проявляются и полосы, соответствующие $4f-4f$ переходам в ионах Pr^{3+} .

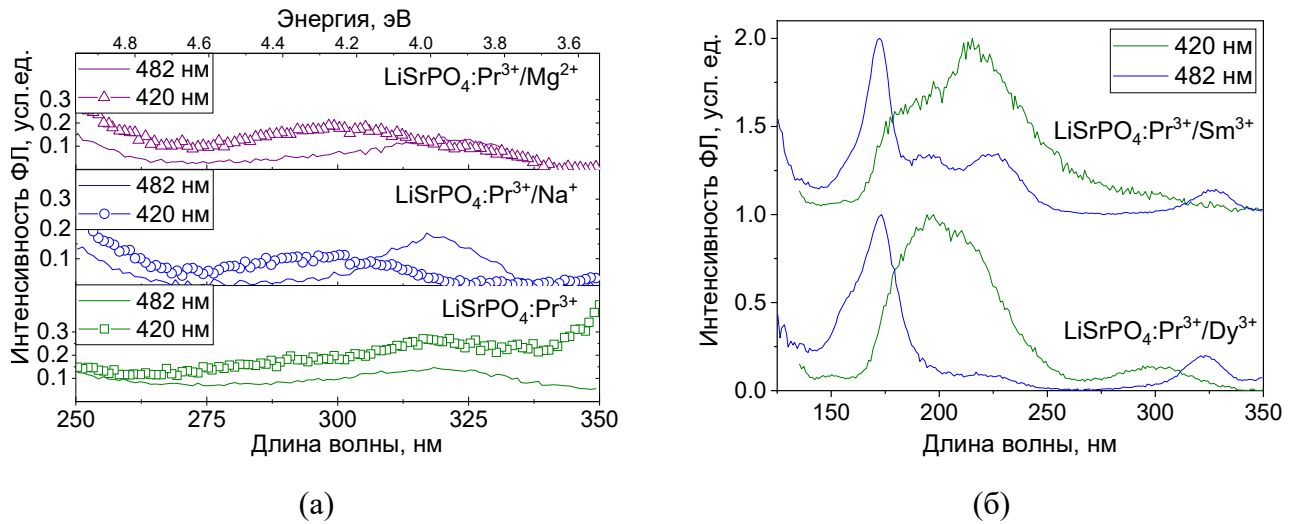


Рисунок 9 – (а) СВЛ ФЛ $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}$, $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}/\text{Na}^+$, $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}/\text{Mg}^{2+}$; (б) СВЛ $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$, $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$; $\lambda_{\text{взл}} = 420, 485 \text{ нм}$, $T = 5 \text{ К}$

Схожие явления можно наблюдать и в спектрах ФЛ и СВЛ $\text{Sr}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7$ (рисунок 10): помимо полос и линий излучательных переходов Pr^{3+} в спектре ФЛ наблюдается эмиссия, связанная с дефектами, в виде полос с максимумами при 400 и 500 нм. Анализ представленных спектров указывает на перенос энергии между дефектами и примесными центрами Pr^{3+} .

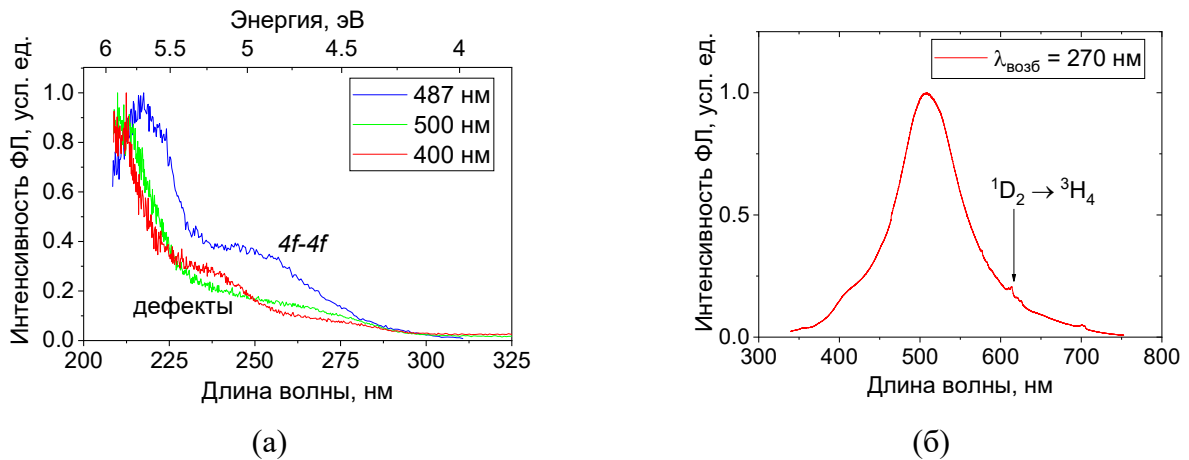


Рисунок 10 – (а) СВЛ $\text{Sr}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7:\text{Pr}^{3+}$, $T = 295 \text{ К}$; (б) Спектр ФЛ $\text{Sr}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7:\text{Pr}^{3+}$ при возбуждении $\lambda = 270 \text{ нм}$, $T = 295 \text{ К}$

Совместно с $\text{Sr}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7:\text{Pr}^{3+}$ в работе были исследованы образцы $\text{Sr}_9\text{Sc}(\text{PO}_4)_7:\text{Pr}^{3+}$, в котором кристаллообразующие ионы Lu^{3+} заменены на ионы Sc^{3+} . На рисунке 11 приведены спектры ФЛ и СВЛ $\text{Sr}_9\text{Sc}(\text{PO}_4)_7:\text{Pr}^{3+}$. Как и в случае $\text{Sr}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7:\text{Pr}^{3+}$, СВЛ содержат полосы в областях энергий, не соответствующих характерным электронным переходам в ионе Pr^{3+} . При таком возбуждении (например, $\lambda_{\text{возб}} = 4,6 \text{ эВ}$) в спектре ФЛ можно наблюдать интенсивную эмиссию, связанную с дефектами. Наличие в спектре возбуждения этой эмиссии полосы, соответствующей внутрицентровому возбуждению ионов Pr^{3+} (~220 нм) указывает на процессы переноса энергии от примесных Pr^{3+} ионов к дефектам.

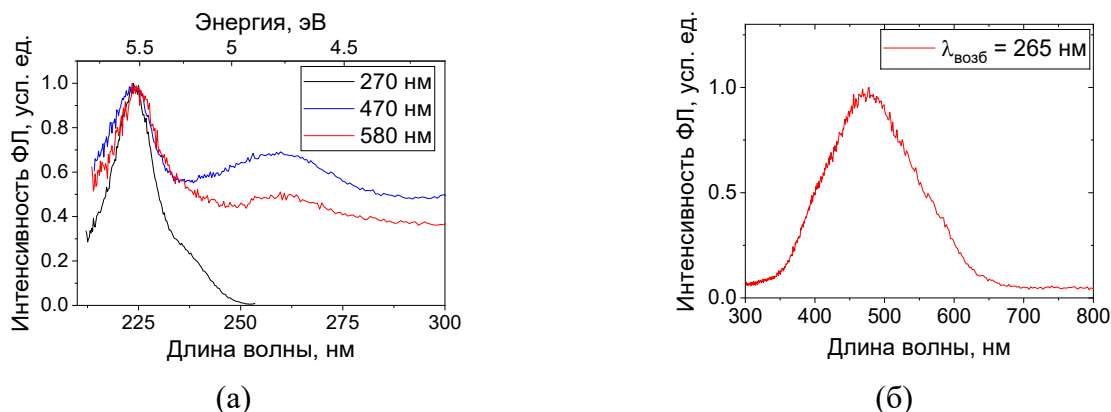


Рисунок 11 – (а) СВЛ $\text{Sr}_9\text{Sc}(\text{PO}_4)_7:\text{Pr}^{3+}$; (б) Спектр ФЛ $\text{Sr}_9\text{Sc}(\text{PO}_4)_7:\text{Pr}^{3+}$, $T = 295 \text{ K}$

Описанные выше явления повторяются и в спектрах ФЛ и СВЛ $\text{KLuP}_2\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$ (рисунок 12), однако этот объект отличается от рассмотренных выше низкой эффективностью переноса энергии от матрицы к дефектам – это прослеживается в спектрах ИКЛ и рентгенолюминесценции, где интенсивность эмиссии дефектов пренебрежительно мала. Кроме того, подтвердить перенос энергии от дефекта примесным ионам в этом образце затруднительно, так как $4f \rightarrow 4f$ переходы в его спектрах практически не проявляются, и, как видно из рисунка 12 (б), соответствующие им линии неразличимы.

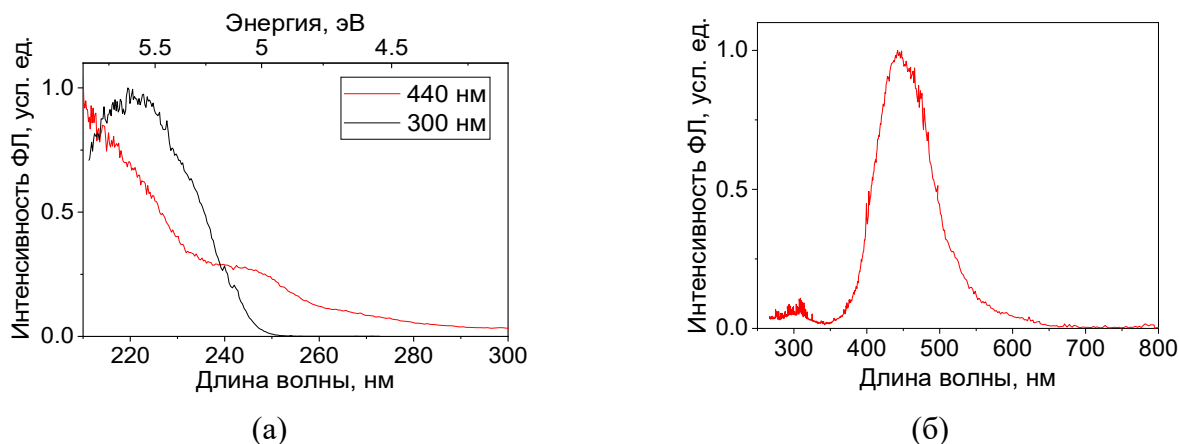


Рисунок 12 – (а) СВЛ $\text{KLuP}_2\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$ для полос излучения $\lambda = 300 \text{ nm}$ ($5d \rightarrow 4f$ переходы), 440 nm (дефект); (б) Спектры ФЛ $\text{KLuP}_2\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$ при возбуждении $\lambda = 250 \text{ nm}$; $T = 295 \text{ K}$

Присутствие дефектов кристаллической структуры в исследуемых объектах также подтверждается измерениями кривых термовысвечивания (термостимулированной люминесценции - ТСЛ). Важно отметить, что обнаруженные благодаря этому методу ловушки носителей заряда могут быть не связаны с дефектами, проявляющимися в спектрах ФЛ. Тем не менее, дефекты, о которых свидетельствуют пики кривых ТСЛ, могут быть ответственны за замедленные процессы в кинетиках затухания люминесценции. Кривые спектрально-селективной ТСЛ всех исследованных объектов представлены на рисунке 13. Для наглядности вместе с кривыми ТСЛ на рисунках

показаны температурные зависимости выхода люминесценции на указанных длинах волн. Расчет параметров центров захвата проведен с использованием кинетики общего порядка [5]. Результаты расчёта энергии активации для основного пика представлены в таблице 1. Для всех кривых ТСЛ кинетика характеризуется бимолекулярным процессом, поэтому частотный фактор не рассчитывался. Второй порядок кинетики говорит о высокой вероятности повторного захвата делокализованных носителей заряда на ловушки.

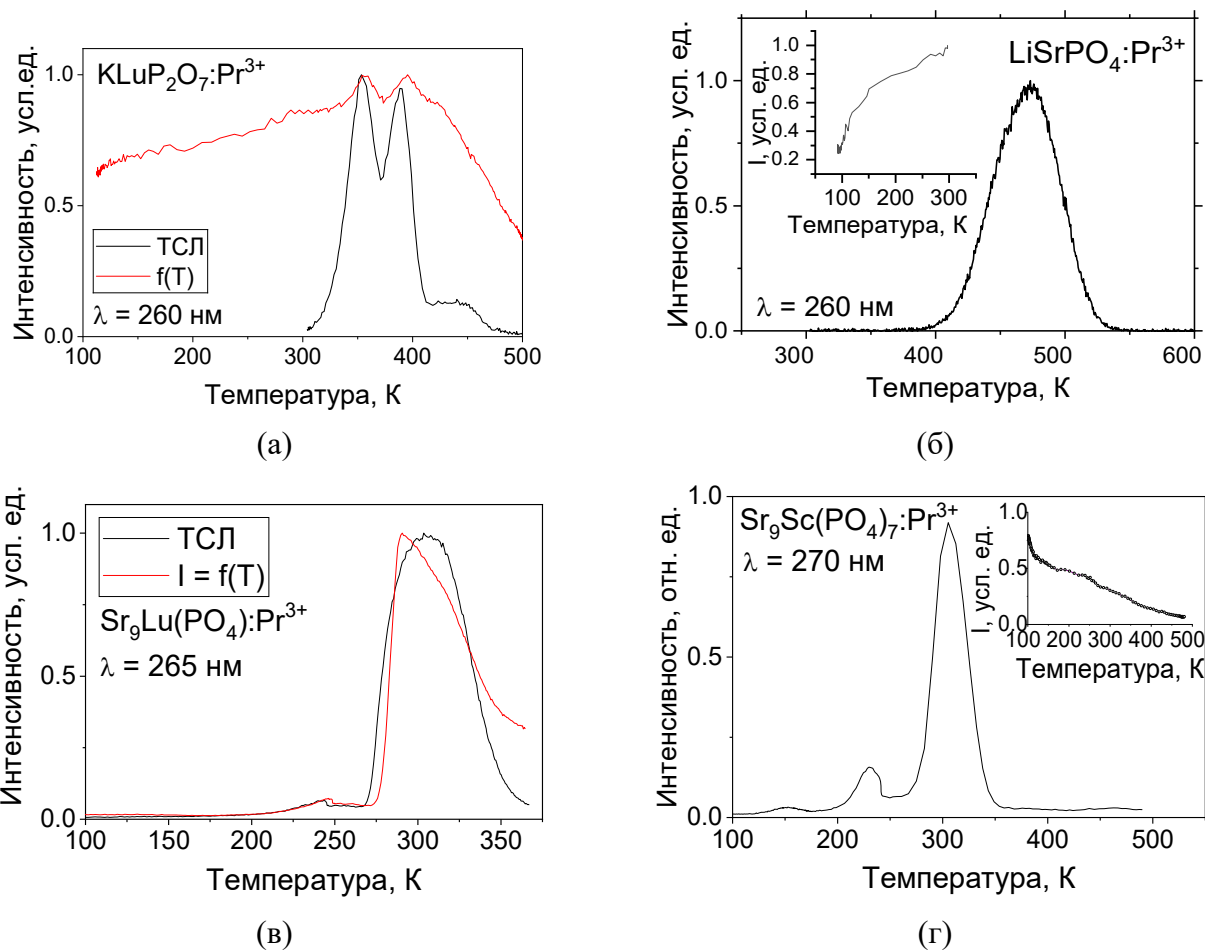


Рисунок 13 – Кривые термовысвечивания $\text{KLuP}_2\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$ (а), $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ (б), $\text{Sr}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7:\text{Pr}^{3+}$ (в), $\text{Sr}_9\text{Sc}(\text{PO}_4)_7:\text{Pr}^{3+}$ (г)

Таблица 1 – Энергия активации ловушек носителей заряда, рассчитанная на основе кривых ТСЛ

Объект	Энергия активации, эВ	Температура пика, К
KLuP_2O_7	0,99; 1,29	353; 390
LiSrPO_4	0,83	470
$\text{Sr}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7$	0,8	305
$\text{Sr}_9\text{Sc}(\text{PO}_4)_7$	0,74	305

Согласно литературным данным, обнаруженные люминесцентные проявления дефектов наблюдались и в других родственных фосфатах. Однако, работы, посвящённые подробному ис-

следованию и определению природы дефектов, встречаются очень редко. Наиболее полно дефекты исследованы в LiMgPO_4 [6], ортофосфате, близкородственному к изученному в настоящей работе LiSrPO_4 . В спектрах ФЛ LiMgPO_4 зафиксированы две полосы около 350 и 610 нм. Расчёты из первых принципов, расчёты с использованием гибридного функционала плотности, а также спектры электронного парамагнитного резонанса, показали, что дефектами в матрице LiMgPO_4 наиболее вероятно являются радикалы типа $[\text{PO}_2]^{2-}$ и F-подобные центры (F^+ , F^{2+}). Это предположение можно с осторожностью распространить и на исследуемые фосфаты, в которых наблюдалась описанная выше эмиссия дефектов. Разумеется, такая гипотеза требует индивидуального подтверждения с использованием метода электронного парамагнитного резонанса.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Основные результаты и выводы диссертационной работы состоят в следующем:

1. С использованием различных источников возбуждения исследованы спектрально-люминесцентные свойства микрокристаллических порошков LiSrPO_4 , KLuP_2O_7 , $\text{Sr}_9\text{Sc}(\text{PO}_4)_7$, $\text{Sr}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7$, легированных РЗИ. Продемонстрировано, что в данных матрицах поддерживаются условия для эффективной эмиссии ионов Pr^{3+} за счет $5d^1 4f^1 \rightarrow 4f^2$ межконфигурационных переходов (в области 200-300 нм) с доминирующими постоянными затухания порядка 17-20 нс. Показано наличие замедленных процессов рекомбинации носителей заряда, проявляющееся в медленных (~100 нс) компонентах кинетики затухания $5d \rightarrow 4f$ люминесценции, вклад которых зависит от матрицы.
2. Эффективность переноса энергии от матриц фосфатов к примесным РЗИ выражена в разной степени для разных объектов. В случае солегирования РЗИ возможен перенос энергии между ними (Pr^{3+} - Sm^{3+}).
3. Дефекты кристаллической структуры фосфатов проявляются в виде широких полос в спектрах люминесценции в областях 300-400 нм, и/или 350-500 нм, и/или 500-600 нм. Между дефектами и примесными РЗИ наблюдается перенос энергии в обоих направлениях.
4. Легирование $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ ионами Na^+ или Mg^{2+} , выполненное с целью подавить влияние дефектов на процессы излучательной релаксации ионов Pr^{3+} , не дало значимого положительного результата при их концентрации 1 мол. %.
5. Двойное легирование LiSrPO_4 ионами Pr^{3+} и Dy^{3+} или Sm^{3+} позволяет получить люминесценцию со спектральным составом, делающим эти материалы потенциальными люминофорами для использования в светодиодах тёплого белого света. Ионы Pr^{3+} усиливают красную люминесценцию Sm^{3+} , благодаря переносу энергии между ними, а использование их в паре с ионами Dy^{3+} обогащает спектр люминесценции материала свечением в красной области, что потенциально снижает цветовую температуру свечения.

6. С использованием метода термостимулированной люминесценции получено свидетельство о присутствии в матрицах фосфатов центров захвата носителей заряда, параметры которых в разных объектах находятся в близком соответствии. Электронные и дырочные ловушки могут быть ответственны за замедление процессов релаксации электронных возбуждений ионов Pr^{3+} , которые влекут за собой появление медленных компонент в кинетиках затухания люминесценции.

7. Дефекты в матрицах фосфатов, изученных как в настоящей работе, так и в исследованиях других авторов, с большой долей вероятности имеют общее происхождение и связаны с радикалами типа $[\text{PO}_2]^{2-}$ и центрами окраски. Природа дефекта, свечение которого обнаружено только в $\text{LiSrPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ (и с со-допантами) в области 300 нм и исключительно при низкой температуре остаётся пока неясной и, вероятно, уникальна для этого материала.

8. Выявлен и обсуждён ранее не рассматриваемый в научной литературе *общий* недостаток некоторых матриц фосфатов, ограничивающий их применение в качестве эффективных сцинтилляционных материалов.

Перспектива дальнейших разработок

В связи с тем, что одним из главных результатов работы является свидетельство влияния дефектов кристаллической структуры фосфатов на их люминесцентные свойства, перспективными видятся исследования, направленные на уточнение природы и энергетической структуры таких дефектов, а также на способы их подавления или устранения. Это подразумевает, в первую очередь, синтез чистых монокристаллов. Результатом таких исследований может быть обзорная работа, суммирующая и обобщающая полученные данные о фосфатах различных типов структур.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в рецензируемых научных журналах, удовлетворяющих

Положению о присуждении учёных степеней в МГУ имени М.В. Ломоносова:

- A1. **Трофимова Е.С.**, Пустоваров В.А., Зацепин А.Ф. *Дефекты и перенос энергии в $\text{Sr}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7$, легированном ионами Pr^{3+}* // Оптика и спектроскопия. – 2022. – Т. 130. – № 10. – С. 1484-1490. **IF = 0,972 (РИНЦ)**
- A2. **Trofimova E.**, Omelkov S., Romet I., Kirm M., Pustovarov V., Piccinelli F. *Luminescence properties and energy transfer processes in LiSrPO_4 doped with Pr^{3+} and co-doped with Na^+ and Mg^{2+}* // Journal of Luminescence. – 2021. – Vol. 240. – Article 118455. **IF = 3,59 (Scopus)**
- A3. Pustovarov V.A., Ivanovskikh K.V., Kiselev S.A., **Trofimova E.S.**, Omelko S., Bettinelli M. *Testing performance of Pr^{3+} -doped KLuP_2O_7 upon UV-, synchrotron X-ray and cathode-ray excitation* // Optical Materials. – 2021. – Vol. 108. – Article 110234. **IF = 3,08 (Scopus)**
- A4. Zatsepin A.F., Kuznetsova Yu.A., **Trofimova E.S.**, Pustovarov V.A. *Excited states of modified oxygen-deficient centers and Si quantum dots in Gd-implanted silica glasses: Emission dynamics and*

lifetime distributions // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2021. – Vol. 23. – P. 23184-23195.
IF = 3,676 (Scopus)

Публикации в других рецензируемых научных изданиях:

- A5. **Trofimova E.S.**, Pustovarov V.A., Shi Q. *Fast 5d-4f luminescence in $Sr_9RE(PO_4)_7$ ($RE = Sc, Lu$) complex phosphates doped with Pr^{3+} ions* // AIP Conference Proceedings. – 2019. – Vol. 2174. – P. 020178. **IF = 0,402 (Scopus)**
- A6. **Trofimova E.**, Romet I., Pustovarov V., Kirm M., Omelkov S., Bettinelli M. *Energy Transfer in $LiSrPO_4$ Doped with Pr^{3+} and Co-Doped with Dy^{3+} , Sm^{3+}* // Proceedings – 2020 7th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects, EFRE 2020. – 2020. – P. 886-891. **IF = N/A (Scopus)**

Публикации в сборниках трудов конференций и тезисы докладов:

- A7. **Трофимова Е.С.** Время-разрешённая спектроскопия комплексных фосфатов, легированных редкоземельными ионами // Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых (ВНКСФ-26.2). Россия, Уфа, Ростов-на-Дону, 2022. С. 66.
- A8. **Трофимова Е.С.**, Пустоваров В.А., Ивановских К.В., Киселев С.А. Время-разрешённая спектроскопия комплексных фосфатов, легированных редкоземельными ионами // Научно-практическая конференция «Редкие металлы и материалы на их основе: технологии, свойства и применение» («РедМет-2021») («Сажинские чтения»). Россия, Москва, АО «Гиредмет», 2021. С. 87.
- A9. **Trofimova E.**, Pustovarov V., Omelkov S., Romet I., Kirm M. Luminescence properties and energy transfer processes in $LiSrPO_4:Pr^{3+}, Na^+, Mg^{2+}$ // 11th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation. Bydgoszcz, Poland. 2021. P. 34.
- A10. **Trofimova E.S.**, Pustovarov V.A., Omelkov S.I., Romet I., Bettinelli M. *Energy Transfer in $LiSrPO_4$ Doped with Pr^{3+} and Co-Doped with Dy^{3+} , Sm^{3+}* // 7th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects. Russia, Tomsk. 2021. P. 375.
- A11. **Trofimova E.S.**, Pustovarov V.A., Shi Q. *5d-4f luminescence in $Sr_9Lu(PO_4)_7$ doped with Pr^{3+} ions* // Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2019. Тезисы докладов VI научной конференции, посвященной 70-летию основания Физико-технологического института. Россия, Екатеринбург. 2019. С. 242.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lecoq P. Development of new scintillators for medical applications // Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip. 2016. Vol. 809. P. 130–139.
2. Srivastava A.M. Aspects of Pr^{3+} luminescence in solids // J. Lumin. 2016. Vol. 169. P. 445–449.
3. Pustovarov V.A. et al. Energy conversion in $LiSrPO_4$ doped with Pr^{3+} ions // Radiat. Meas. 2019.

Vol. 123. P. 39–43.

4. Santos R.D.S., Rezende M.V.D.S. Doping disorder and the reduction-doping process in LiSrPO_4 // Phys. Chem. Chem. Phys. Royal Society of Chemistry, 2017. Vol. 19, № 40. P. 27731–27738.
5. Kitis G., Gomez-Ros J.M., Tuyn J.W.N. Thermoluminescence glow-curve deconvolution functions for first, second and general orders of kinetics // J. Phys. D. Appl. Phys. 1998. Vol. 31, № 19.
6. Kellerman D.G. et al. Theoretical and experimental evidences of defects in LiMgPO_4 // J. Alloys Compd. 2018. Vol. 766. P. 626–636.