

## ОТЗЫВ

дополнительного члена диссертационного совета ДС.ТПУ.03 на диссертацию **Цзюй Янян** «Нагревание светодиодных люминофоров при преобразовании энергии возбуждения в люминесценцию», представленную на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

### **Актуальность темы диссертационной работы**

Светодиодные люминофоры, как класс безальтернативных материалов, позволяющих преобразовывать частоту излучения кристалла светодиодов (СД) в требуемый для тех или иных нужд цветовой спектр, являются весьма актуальными объектами для детального изучения различных свойств и их влияния на эксплуатационные характеристики светодиодных источников света. Светодиодные излучатели уже в настоящее время относятся к наиболее экономичным источникам света и демонстрируют неуклонный рост использования в широких областях техники, что вызывает потребность в полной реализации потенциала их эффективности и дальнейшего повышения светоотдачи, вплоть до рекордных значений. Для учёта и практического использования наибольший интерес представляют возможные каналы потерь энергии и пути достижения долговременной стабильности характеристик светодиодных люминофоров, на которые влияют состояние их кристаллической структуры и различные температурные эффекты преобразования излучения.

В связи с вышесказанным, актуальность темы диссертационного исследования Цзюй Янян «Нагревание светодиодных люминофоров при преобразовании энергии возбуждения в люминесценцию» не вызывает сомнений, поскольку представленное исследование направлено на решение важных научных и практических вопросов повышения качества наиболее перспективных материалов современной светотехники. Особую актуальность исследованиям придают перспективы использования предложенного в работе алгоритма расчёта потерь энергии возбуждения при преобразовании излучения в люминесценцию для люминофоров других типов. Актуальность работы также подтверждается её выполнением в рамках тематического НИР и гранта Российского научного фонда №17-13-01233.

**Общая методология и методика исследования**, выбранные для диссертационной работы, соответствуют современному уровню науки и техники; используемые подходы к решению поставленных задач научно обоснованы. В основе выбора подходов диссертационного исследования к экспериментальной и модельной оценке приращения температуры за счёт тепла, выделяющегося в люминофоре при преобразовании энергии возбуждения, лежит допущение о том, что коэффициент пропускания излучения чипа СД люминофором не зависит от длины волны, а наиболее точное соответствие потерь энергии возбуждения повышению температуры достигается при оценке кинетики тушения люминесценции.

Для достоверного определения структурных, морфологических и фазовых характеристик и их сопоставления с эксплуатационными характеристиками

объектов исследования в работе применены методы рентгеновской дифрактометрии, сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионного элементного анализа и оптической спектрометрии, выполненных с использованием современного аналитического оборудования.

Диссертация представлена на 156 страницах, включает 78 рисунков, 15 таблиц, состоит из введения, шести глав и заключения, содержит список литературы, включающий 146 источников.

Целью диссертационной работы является оценка величины и скорости нагрева люминофора за счёт тепла, выделяемого в процессе преобразования энергии возбуждения в люминесценцию в белых СД.

Поставленные задачи полностью соответствуют заявленной цели диссертационного исследования, а полнота и корректность их постановки в сочетании с удачной методологической реализацией позволили им найти своё решение.

*Во введении* обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, пункты научной новизны, теоретической и практической значимости, положения, выносимые на защиту; представлены исчерпывающие сведения о публикации и апробации полученных результатов.

*В первой главе* проведён обзор текущего состояния исследований и перспективных тенденций развития техники в области создания эффективных источников света на основе СД с различными люминофорами; проведён анализ корректной оценки их свойств, влияния температуры на свойства, вариантов решения проблем термической стабильности.

*Во второй главе* представлены основные экспериментальные подходы к решению поставленных задач, изложены исчерпывающие сведения о материалах и объектах исследований, их свойствах, основных методах и методиках их определения.

*В третьей главе* представлены результаты экспериментальных исследований спектров фото- и катодолюминесценции, энергетического выхода излучения, кинетики затухания люминесценции люминофоров. По результатам экспериментов сделаны выводы о форме и положении полос люминесценции, отличиях в спектрах люминесценции люминофоров различных серий (СДЛ и YAG), о нахождении центров свечения в допированном церием YAG в областях замещения иона  $Y^{3+}$ . Сделано предположение о формировании зависящих от технологических режимов синтеза нанодфектов с фазой, в составе которой центры свечения (ионы  $Se^{3+}$ ) находятся в окружении ионов  $Y^{3+}$ . Определены зависящие от типа возбуждающего излучателя параметры энергетического выхода преобразования для люминофоров всех исследованных серий. Выделены два временных компонента кинетики затухания люминесценции люминофоров серии YAG отечественного производства при оптическом возбуждении, вклад наиболее длительного из которых является доминирующим.

*В четвертой главе* представлены алгоритм и результаты количественного определения предельно минимальных потерь энергии возбуждения люминофоров по известным спектрам возбуждения и люминесценции, а также результаты качественного экспериментального исследования процессов нагрева люминофора при возбуждении. Сделаны выводы о зависимости тепловых потерь от взаимного

положения полос излучения чипа и люминофора, обнаружено, что тепловые потери энергии при преобразовании излучения проявляются в изменении кинетики нарастания температуры СД в композите с люминофором.

*В пятой главе* представлены полученные на разработанном экспериментальном стенде результаты исследования зависимости эффективности преобразования излучения в люминофорах различных серий от температуры. Обнаружено смещение полос люминесценции и увеличение их ширины на полувысоте во всех исследованных YAG-люминофорах с ростом их температуры в диапазоне от 70 до 200 °С, в котором предельная остаточная интенсивность люминесценции люминофоров зависит от их состава. Для одной из серий YAG предложена модель, описывающая зависимость температурного тушения люминесценции от содержания в них ионов гадолиния, замещающих ионы иттрия при синтезе.

*В шестой главе* изложена методика и проведена количественная оценка нагрева люминофоров за счёт процессов преобразования энергии на разработанном стенде при исключении возможности теплопередачи от источника возбуждающего излучения, которое подаётся по протяжённому оптоволоконному каналу от лазера или СД-чипа. По заранее найденной зависимости величины тушения люминесценции от температуры найдена величина приращения температуры за счёт разогревания люминофора при преобразовании энергии возбуждения. Для люминофоров YAG различных серий выполнены исследования температурной зависимости тушения люминесценции со временем. Установлено, что возбуждение люминофоров различных типов излучением лазера приводит к повышению их температуры на величину в диапазоне от 14 до 18 °С, в зависимости от типа.

*В заключении* приведены обобщающие выводы по результатам экспериментальных исследований, которые подтверждают решение поставленных задач и достижение цели диссертационной работы.

Диссертационная работа является результатом исследований, выполненных автором самостоятельно, либо с непосредственным участием или под руководством соискателя с привлечением коллег-специалистов в области, соответствующей решению частной задачи. Выполнение совместных исследований в каждом случае отмечено в списке соавторов опубликованных статей и указано в тексте диссертации и автореферата.

**Соответствие диссертации и автореферата паспорту специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния**

Материалы диссертации и автореферата соответствуют пунктам 1, 2, 4, 6, 7 паспорта научной специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

**Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций**

Защищаемые положения нашли удовлетворительные обоснования в ходе анализа результатов экспериментальных исследований. Экспериментальные данные получены с использованием современного аналитического оборудования и установок. Выявленные закономерности подтверждены в работе экспериментальными данными, которые не противоречат основными теоретическим положениям и в целом согласуются с опубликованными данными других исследователей. Заключение и основные выводы по диссертации в достаточной мере отражают обобщение результатов проведённых исследований.

## **Уровень новизны научных положений, выводов и рекомендаций**

Новизна результатов диссертационной работы заключается в следующем:

1. Люминофоры серий СДЛ 2700-4000 и YAG 01-06 различаются формой полос люминесценции и возбуждения. Различие обусловлено состоянием собственной дефектности в этих люминофорах, то есть дефектами, вводимыми и формирующимися при синтезе. Установлено, что различие в технологических режимах синтеза приводит к формированию совокупности нанодефектов с идентичным качественным составом, но различающимся соотношением компонентов.

2. Смещение полосы люминесценции в ИАГГ:Ce<sup>3+</sup> относительно полосы в ИАГ:Ce<sup>3+</sup> происходит с ~ 540 до ~580 нм в люминофорах СДЛ серии и с 540 до 560 нм в люминофорах YAG серии вне зависимости от содержания Gd<sup>3+</sup> в решётке. Полоса люминесценции при этом почти не меняет форму, полуширина не меняется. Вероятно, в ИАГ:Ce формируются нанодефекты, в составе которых центры свечения, ионы Ce<sup>3+</sup>, находятся в окружении ионов Y<sup>3+</sup>, тогда как в ИАГГ:Ce в окружении центров свечения ионы Y<sup>3+</sup> полностью или частично замещены ионами Gd<sup>3+</sup>.

3. Разработан алгоритм расчёта минимальных предельных значений потерь энергии излучения чипа при преобразовании люминофором этой энергии в люминесценцию. Тепловые потери определяются взаимным положением спектров излучения чипа и люминофора. Установлено, что для всех исследованных ИАГ:Ce люминофоров при возбуждении излучением чипа с  $\lambda=454, 344, 240$  нм, предельные потери на нагрев люминофора равны 24...31 %, 39 ...44 %, 49...56 %, соответственно.

4. Показано, что физический предел световой отдачи в светодиоде с преобразованием спектра определяется потерями энергии при преобразовании. Предельные значения величины световой отдачи белого СД при возбуждении излучением чипа на 454 нм не могут быть больше 362 Лм/Вт, излучением чипа на 344 нм – не больше 303 Лм/Вт. Предельные значения величины световой отдачи СД зависят от вида спектра люминесценции люминофора. У СД “тёплого” света световая отдача всегда меньше, чем у СД “холодного” света.

5. Впервые в кинетике затухания люминесценции люминофоров СДЛ серии при оптическом возбуждении выделен коротковременной компонент с  $\tau_1 \sim 1,5-4$  нс дополнительно к известному с  $\tau_2 \sim 60-68$  нс.

6. Оценена величина изменения температуры люминофора при возбуждении в области УФ излучения. Возбуждение излучением лазера с  $\lambda=337$  нм и плотностью мощности 2 мВт/ см<sup>2</sup> приводит к повышению температуры люминофоров: на  $14 \pm 2^\circ\text{C}$  в СДЛ 2700 и  $18 \pm 7^\circ\text{C}$  в YAG 06.

**Значение выводов и рекомендаций, полученных в диссертации, для науки и практики.**

Проведённые комплексные исследования двух групп различных YAG-люминофоров (разных производителей, разных партий выпуска) могут служить источником ценной информации по промышленным люминофорам и использоваться для дальнейших анализов и совершенствования технологий их синтеза.

Созданный экспериментальный стенд для исследования температурной зависимости люминесценции люминофоров позволяет проводить анализ кинетики температурного тушения люминесценции при раздельном влиянии на люминофор внешнего нагревателя и нагрева при преобразовании энергии без теплопередачи от чипа.

Основные результаты исследования опубликованы в различных рецензируемых российских и зарубежных научных изданиях. Материалы диссертации и полученные результаты были представлены и обсуждались на различных международных и всероссийских научных конференциях, донесены до независимых исследователей. По результатам диссертационных исследований опубликовано 9 работ, в том числе, в 2 изданиях, рекомендованных ВАК, в 7 журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus. Публикации содержат основные результаты и выводы диссертации.

#### **Замечания по диссертации.**

1. В тексте диссертации объект и предмет исследований не имеют чёткого отдельного определения, не дана отдельная оценка достоверности полученных результатов, не структурированы степень разработанности темы и методология исследования; в разделах диссертации не выделены ссылки на имеющиеся у соискателя печатные издания, в которых им опубликованы соответствующие результаты диссертационных исследований. Перечисленное несколько затрудняет проведение анализа соответствия целям, достоверности и полноты публикации представленных результатов.

2. Допущены нарушения требований к оформлению текста: используются термины и сокращения, смысл которых не определён в тексте и в соответствующем подразделе «Список сокращений и условных обозначений»; встречаются опечатки, пунктуационные и стилистические ошибки; встречаются рисунки и таблицы, приведённые до первого их упоминания в тексте, встречаются повторения рисунков в разных разделах, имеются некорректные обозначения размерностей и величин на осях графиков; изображения структурных элементов (частиц) на некоторых фотографиях (рисунки 2.3, 2.4) непропорционально искажены (сжаты по высоте), а некоторые из них не имеют масштабной линейки.

3. В тексте используются неопределённые или не вполне корректные термины и характеристики: «рассеивание» вместо «рассеяние», «рентгенограмма» вместо «рентгеновская дифрактограмма», «качество света», «плоскость поверхности шара», «нанодефекты с фазой», «качественный состав нанодефектов» и др., что несколько затрудняет восприятие сути написанного.

4. Представленная в описании к рисункам 2.3, 2.4 количественная оценка и сопоставление размеров частиц по SEM-изображениям, а также количественная оценка содержания элементов по результатам энергодисперсионного анализа (рисунок 2.5), являются ориентировочными, не могут быть достоверными в силу специфики отбора проб и пробоподготовки для этих методов и не могут использоваться в обобщающих выводах. На мой взгляд, для достоверной оценки размеров частиц дискретных сред и содержания в них элементов следовало использовать другие методы анализа.

5. В большинстве представленных количественных данных отсутствуют указания на погрешности их измерения или доверительные интервалы. При этом

делаются заключения о разбросе и изменении исследуемых характеристик с использованием нечётких качественных категорий «относительно небольшой», «в среднем ниже», «несколько меньше», «почти полностью» и т.п., для обоснования обобщающих выводов. Однако следует понимать, что даже в рамках этих нечётких категорий сопоставлению и оценке подлежат только такие изменения данных, которые выходят за пределы доверительного интервала их определения.

6. Упомянутая в диссертации и используемая для сопоставления материалов «степень кристалличности» не выражена количественно, что не позволяет утверждать, что эта характеристика «была изучена». Отмечаемое автором наличие в исследуемых материалах дополнительных фаз (в том числе, аморфных и квазикристаллических) не подтверждено в диссертации экспериментальными данными рентгенофазового анализа.

7. Изменение соотношения интенсивности пиков на рентгеновской дифрактограмме интерпретируется исключительно как результат введения ионов модификатора, однако в качестве возможных причин нарушения соотношения интенсивности пиков для материалов различных серий не рассматривается (и не оценивается количественно), например, преимущественная ориентация их кристаллитов, которая, как правило, имеет прямую связь с технологией синтеза, различиями в которой автор объясняет большинство обнаруженных эффектов.

8. В разделе 2.4 ведутся рассуждения об изменении положений пиков, на основе которого проводится сопоставление свойств материалов, однако количественные данные о параметрах решётки и кристаллической структуры этих материалов не приведены, а количественные или закономерные связи между свойствами материала и параметрами решётки не представлены.

9. В диссертации отмечается «как факт» изменение некоторых количественных параметров спектра свечения, однако не дана физическая интерпретация этого изменения и не приведена оценка его влияния на те или иные эксплуатационные характеристики материала. Например, изменение «полуширины» спектра свечения интерпретируется автором либо как показатель влияния на некий комплексный параметр «качество света», либо как показатель влияния на вполне конкретный количественный индекс цветопередачи, значения которого в диссертации не приводятся.

### **Заключение**

Указанные замечания не снижают высокую оценку качества и объёма проведённого исследования, а отмеченные недостатки не касаются защищаемых положений.

**Автореферат полностью отражает** содержание, основные результаты и выводы диссертационной работы. Диссертация хорошо апробирована.

Представленные в работе основные результаты исследования достоверны, выводы и рекомендации обоснованы. Работа выполнена на высоком теоретическом, экспериментальном и профессиональном уровне. В диссертации соблюдаются принципы соответствия поставленной цели, задачи исследования и полученных результатов исследования.

Считаю, что диссертационная работа Цзюй Янян отвечает требованиям п.п. 8-12 Порядка присуждения учёных степеней в Национальном исследовательском Томском политехническом университете (Приказ № 93/од от 06.12.2018):

Диссертационная работа «Нагревание светодиодных люминофоров при преобразовании энергии возбуждения в люминесценцию» является законченной научно-квалификационной работой, выполненной на актуальную тему и содержащей значимые научные и практические результаты, а её автор Цзюй Янян заслуживает присуждения учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 Физика конденсированного состояния.

Дополнительный член диссертационного совета ДС.ТПУ.03  
старший научный сотрудник, НОИЦ НМНТ ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»,  
доктор физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Двилис Эдгар Сергеевич

27.10.2019 г.  
РАЗОР.  
С.А. Ананьева

Подпись Двилиса Э.С. заверяю:  
Ученый секретарь Учёного совета ТПУ

Сведения:

**Полное наименование организации:**

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет».

**Юридический адрес:** г. Томск, проспект Ленина, дом 30.

**Телефон:** 8 (3822) 60-61-64

**Эл. адрес:** [dvilis@tpu.ru](mailto:dvilis@tpu.ru)

**Должность:** старший научный сотрудник НОИЦ НМНТ

**Ф.И.О.:** Двилис Эдгар Сергеевич

Даю согласие на обработку персональных данных \_\_\_\_\_