

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Васильева Дмитрия Антоновича "ОПТИЧЕСКОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПЛЕНОК  $(\text{Pb,Gd})_3\text{Al}_x\text{Ga}_{5-x}\text{O}_{12}$  при  $2 < x < 5$ , АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ ЦЕРИЯ", представленную на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 - физика конденсированного состояния

Диссертационная работа Д.А. Васильева посвящена экспериментальному исследованию оптического поглощения и люминесцентных свойств эпитаксиальных плёнок  $(\text{Pb,Gd})_3\text{Al}_x\text{Ga}_{5-x}\text{O}_{12}$  при  $2 < x < 5$ , активированных ионами церия. Спектроскопические свойства эпитаксиальных гранатовых пленок  $\text{Gd}_3\text{Al}_x\text{Ga}_{5-x}\text{O}_{12}:\text{Ce}$  при  $x = 2.3, 2.0, 1.7, 1.4$ , выращенных методом жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ) из переохлажденных растворов-расплавов  $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-BaF}_2$  и пленок эпитаксии  $(\text{Pb,Gd})_3\text{Al}_x\text{Ga}_{5-x}\text{O}_{12}:\text{Ce}$  при  $x = 0, 1.1, 1.55, 1.9$ , выращенных методом ЖФЭ из  $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ , показали перспективность использования этих плёнок в качестве сцинтиллятора. Основная новизна исследования заключается в том, что в работе получены экспериментальные данные об оптическом поглощении, люминесценции, положении поверхности ликвидуса эпитаксиальных пленок  $(\text{Pb,Gd})_3\text{Al}_x\text{Ga}_{5-x}\text{O}_{12}:\text{Ce}$  при  $2 < x < 5$ , а также обнаружено образование центров  $\text{Ce}^{4+}$  в структуре гранатовой пленки, которые приводят к уменьшению интенсивности фотолюминесценции ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , времени затухания и световых катодолюминесценции. Создание новых сцинтилляционных материалов позволяют расширить их области применения. Поэтому тема исследования эпитаксиальных гранатовых плёнок  $(\text{Pb,Gd})_3\text{Al}_x\text{Ga}_{5-x}\text{O}_{12}:\text{Ce}$  при  $2 < x < 5$  актуальна и практически значима для создания сцинтилляционных экранов, например в детекторах электронов в сканирующем электронном микроскопе и в качестве люминофора в конструкции электронно-оптического преобразователя.

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка цитируемой литературы. Объем диссертации составляет 135 страниц текста, включающих 69 рисунков и 16 таблиц. Список цитируемой литературы включает 101 наименование.

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы цель и задачи. Отмечена научная новизна и практическая значимость работы. Изложена структура диссертации и приведено её краткое содержание, а также изложены основные научные положения, выносимые на защиту.

В первой главе рассмотрены исследования оптического поглощения и люминесцентных свойств монокристаллов, керамики и плёнок гранатов, активированных ионами церия. В ней проанализированы работы по исследованию роста монокристаллических гранатовых плёнок методом жидкофазной эпитаксии. Представлены данные по временам затухания и световому выходу в кристаллах и пленках  $\text{Gd}_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}$ , активированных ионами Ce, схемы уровней энергии ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в свободном состоянии и в кристалле граната.

**Вторая глава** посвящена описанию объектов исследований и методик измерений, а также содержит подробное описание экспериментальных установок, на которых были выполнены измерения.

**Третья глава** содержит анализ результатов по исследованию роста, структуры и поверхности эпитаксиальных плёнок  $(\text{Pb,Gd})_3\text{Al}_x\text{Ga}_{5-x}\text{O}_{12}:\text{Ce}$  при  $2 < x < 5$ . Подробно приведен анализ спектров оптического поглощения. Показано, что в структуре  $(\text{Pb,Gd})_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$  замещение ионов галлия ионами алюминия приводит к изменению положения максимумов полос поглощения ионов  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$ . Определено, что образующиеся центры  $\text{Ce}^{4+}$  в структуре  $(\text{Pb,Gd})_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$  приводят к уменьшению интенсивности полосы поглощения уровня  $5d_2$  ионов  $\text{Ce}^{3+}$  и увеличению поглощения в области до 360 нм.

**В четвертой главе** представлены результаты люминесцентных исследований эпитаксиальных плёнок  $(\text{Pb,Gd})_3\text{Al}_x\text{Ga}_{5-x}\text{O}_{12}:\text{Ce}$  при  $2 < x < 5$ , анализ которых позволил выявить состав раствора-расплава, из которого выращенные пленки имели максимальную интенсивность фотолюминесценции ионов  $\text{Ce}^{3+}$  и максимальное значение световыхода катодолуминесценции.

**В диссертационной работе получены следующие новые, имеющие практическое значение научные результаты:**

1. Получены результаты исследований положения поверхности ликвидуса и режимов синтеза эпитаксиальных пленок  $(\text{Pb,Gd})_3\text{Al}_x\text{Ga}_{5-x}\text{O}_{12}:\text{Ce}$  при  $2 < x < 5$ , выращенных из переохлажденных растворов-расплавов  $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$  при концентрациях в шихте оксидов гадолиния от 0.2 до 0.5 мол. %, церия от 0.03 до 0.3 мол. % и алюминия от 2 до 5 мол. %.
2. Показано, что в структуре  $(\text{Pb,Gd})_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$  замещение ионов галлия ионами алюминия приводит к изменению положения максимумов полос поглощения ионов  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$ , возникновению фотолюминесценции ионов  $\text{Ce}^{3+}$ . Образующиеся центры  $\text{Ce}^{4+}$  в структуре  $(\text{Pb,Gd})_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$  приводят к уменьшению интенсивности полосы поглощения уровня  $5d_2$  ионов  $\text{Ce}^{3+}$  и увеличению поглощения в области до 360 нм, а также к уменьшению интенсивности фотолюминесценции ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , времени затухания и световыхода катодолуминесценции.
3. Показано, что эпитаксиальная пленка  $\text{Pb}_{0.01}\text{Ce}_{0.03}\text{Gd}_{2.96}\text{Al}_{3.14}\text{Ga}_{1.86}\text{O}_{12}$ , выращенная из переохлажденного раствора-расплава  $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$  при концентрациях в шихте оксидов гадолиния 0.4 мол. %, алюминия 4.5 мол. % и церия 0.2 мол. % имеет максимальную интенсивность фотолюминесценции ионов  $\text{Ce}^{3+}$  на длине волны излучения 532 нм при возбуждении на 165 нм и максимальное значение световыхода катодолуминесценции около 51500 фотонов/МэВ при времени затухания медленной компоненты 61.0 нс (68 %).
4. Показано, что эпитаксиальная пленка  $\text{Pb}_{0.02}\text{Ce}_{0.05}\text{Gd}_{2.93}\text{Al}_{4.29}\text{Ga}_{0.71}\text{O}_{12}$  с временами затухания 22 нс (20 %) для быстрой компоненты и 67 нс (80 %) для медленной пригодна для использования в качестве люминофора в конструкции электронно-оптического преобразователя типа ПИФ-01.

По диссертационной работе имеются следующие **замечания**:

1. В качестве основного и, по сути, единственного доказательства гипотезы присутствия в части исследуемых образцов ионов  $\text{Ce}^{4+}$  в данной работе считается увеличение коротковолнового края поглощения на длинах волн короче 360 нм. Автору следовало бы более подробно описать в работе структуру электронных уровней и оптические свойства ионов  $\text{Ce}^{4+}$  и показать, почему присутствие этих центров не представляется возможным обнаружить другими методами, дающими более убедительные результаты. Например, с помощью метода электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) возможно было бы определить точную концентрацию ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в исследуемых образцах, оценить соотношение концентраций ионов  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ , а также получить данные о структуре ближайшего окружения ионов.
2. Для анализа спектров поглощения и люминесценции, а также более наглядной и однозначной их интерпретации в работе можно было бы применить довольно стандартную для спектроскопии методику аппроксимации формы полос функциями Гаусса: при том, что из текста диссертации (например, стр. 34) следует, что автор хорошо знаком с данной методикой. Например, с помощью неё можно было бы попытаться более точно определить положение максимума полосы поглощения ионов  $\text{Ce}^{4+}$ .
3. Представленные в работе спектры люминесценции были измерены при комнатной температуре. В то же время из литературных данных известно о довольно сильной зависимости люминесцентных свойств ионов редких земель от температуры. Поэтому остаётся открытым вопрос о степени влияния температуры исследованных образцов на форму и соотношение интенсивностей полос в спектрах люминесценции и в частности, о влиянии эффекта температурного тушения люминесценции.

Имеются также небольшие замечания по оформлению диссертации. Названия осей графиков на рис. 1.3-1.9 приведены на английском языке: «frequency», «wavelength», «absorption», «intensity» и т.д. Поскольку в русскоязычной научной литературе у этих обозначений есть точные аналоги («частота», «длина волны», «поглощение», «интенсивность»), то следовало бы сделать перевод - тем более, что далее по тексту диссертации в большинстве случаев (на рис. 3.12-3.16, рис. 4.1-4.9) автор использовал при оформлении графиков целиком русскоязычную терминологию. Кроме того, в тексте работы также встречаются непереведённые на русский язык иностранные термины: например, "micro-pulling-down" на стр. 27, в то время как в работах на русском языке для этого термина хорошо известен устоявшийся аналог - "микровытягивание".

В целом, однако, указанные выше замечания имеют в основном характер рекомендаций для автора либо незначительных редакционных поправок к тексту, являются по своей сути несущественными и ни в коей мере не снижают научную ценность результатов и практическую значимость данной диссертационной работы.

Таким образом, диссертационная работа Васильева Дмитрия Антоновича отвечает всем требованиям ВАК РФ, изложенным в п.9. Положения ВАК РФ «О присуждении ученых степеней» (утвержденного постановлением правительства РФ от 24.09.2013. № 842), а ее автор, Васильев Дмитрий Антонович, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07. – «Физика конденсированного состояния»

Научный сотрудник  
лаборатории оптоэлектронных и волоконно-оптических систем  
Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН,  
кандидат физ.-мат. наук



Рыбалтовский Андрей Алексеевич

Подпись А.А. Рыбалтовского

ЗАВЕРЯЮ

Учёный секретарь Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН  
Кандидат физ.-мат. наук



Чусов И. И.

ФГБУН «Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова» РАН

125009, г. Москва, ул. Моховая 11, корп. 7

Рабочий телефон +7(499) 629-36-28

e-mail: [ire@cplire.ru](mailto:ire@cplire.ru)

e-mail: [rybal'tsovsky@yandex.ru](mailto:rybal'tsovsky@yandex.ru)