



федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Санкт-Петербургский национальный
исследовательский университет
информационных технологий,
механики и оптики» (Университет ИТМО)

Кронверкский проспект, д. 49, г. Санкт-Петербург,
Российская Федерация, 197101
тел.: (812) 232-97-04 | факс: (812) 232-23-07
od@mail.ifmo.ru | www.ifmo.ru

22.02.2019 № 4-25/248

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по ИР
Университета ИТМО
Д. В. Никифоров


«22» 02 *2 2019


ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Санкт-Петербургского национального исследовательского университета информационных технологий, механики и оптики (Университет ИТМО) 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 ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – «физика конденсированного состояния»

Актуальность избранной темы

В последние годы во многих странах мира значительно выросло количество исследований по поиску и созданию новых эффективных детекторов рентгеновского излучения. Неорганические оксиды гранатовой структуры являются перспективными материалами для применения в качестве сцинтилляторов из-за хорошо развитой технологии их выращивания и лёгкого легирования редкоземельными ионами. Среди гранатовых кристаллов максимальным значением световыхода в 58 000 фотонов/МэВ обладает монокристалл $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$ (1 ат. %) (GAGG:Ce), который является перспективным материалом для быстрого сцинтиллятора в позитронно-эмиссионной томографии.

Монокристаллические гранатовые пленки, выращенные методом жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ), также нашли своё применение в качестве

сцинтилляционных экранов. Ранее была осуществлена возможность одновременной регистрации альфа-частиц и гамма-квантов на образцах, состоящих из эпитаксиальной пленки $\text{Lu}_{1.5}\text{Gd}_{1.5}\text{Al}_{1.5}\text{Ga}_{3.5}\text{O}_{12}$, выращенной методом ЖФЭ из переохлажденных растворов-расплавов $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ на подложке из сцинтилляционного материала $\text{Gd}_3\text{Al}_{2.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_{12}:\text{Ce}$. При исследовании гранатовых пленок $\text{Gd}_3\text{Al}_x\text{Ga}_{5-x}\text{O}_{12}:\text{Ce}$, где $x = 0, 1.1, 1.55, 1.9$, выращенных методом ЖФЭ из переохлажденных растворов-расплавов $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ с концентрациями оксидов гадолиния 0.2 мол.%, церия 0.03 и 0.2 мол. % и алюминия от 1.0 до 2.0 мол.% в шихте, было обнаружено влияние состава раствора-расплава на оптические и люминесцентные свойства. Эффективное преобразование высокоэнергетического излучения в люминесценцию ионов церия было обнаружено для пленки $(\text{Pb,Gd})_3\text{Al}_x\text{Ga}_{5-x}\text{O}_{12}:\text{Ce}$ при $x=1.9$, выращенной из раствора-расплава при концентрациях оксидов гадолиния 0.2 мол.%, церия 0.2 мол.% и алюминия 2.0 мол.% в шихте. В связи с этим диссертационная работа Д.А. Васильева, посвященная исследованию оптического поглощения и люминесцентных свойств эпитаксиальных пленок $(\text{Pb,Gd})_3\text{Al}_x\text{Ga}_{5-x}\text{O}_{12}$, активированных ионами церия, является чрезвычайно **актуальной**.

Диссертационная работа сфокусирована на решение следующих **задач**:

- Изучение растворимости граната в различных раствор-расплавных системах на основе $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ и режимов синтеза эпитаксиальных пленок $(\text{Pb,Gd})_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$.
- Получение образцов, которые обладают максимальной интенсивностью фотолюминесценции ионов Ce^{3+} и максимальным значением световыхода катодолюминесценции.
- Анализ спектров оптического поглощения, фотолюминесценции, возбуждения фотолюминесценции и кинетики затухания катодолюминесценции, а также определение световыхода

катодолюминесценции выращенных пленок в зависимости от замещения ионов галлия ионами алюминия.

- Определение влияния центров Ce^{4+} на оптическое поглощение, интенсивность фотолюминесценции ионов Ce^{3+} , кинетику затухания и световыход катодолюминесценции выращенных пленок.

- Исследование применимости эпитаксиальных пленок.

Основные научные результаты диссертации и их новизна

Автором диссертации была проделана большая экспериментальная работа. Васильев Д.А. изучил растворимость граната в различных раствор-расплавных системах на основе $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$ и режимы синтеза эпитаксиальных пленок $(\text{Pb,Gd})_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$, провел анализ спектров оптического поглощения, фотолюминесценции, возбуждения фотолюминесценции и кинетики затухания катодолюминесценции, а также определил световыход катодолюминесценции выращенных пленок в зависимости от замещения ионов галлия ионами алюминия. Васильев Д.А. определил влияние центров Ce^{4+} на оптическое поглощение, интенсивность фотолюминесценции ионов Ce^{3+} , кинетику затухания и световыход катодолюминесценции выращенных пленок. Автором диссертации были получены образцы, которые обладают максимальной интенсивностью фотолюминесценции ионов Ce^{3+} и максимальным значением световыхода катодолюминесценции.

Диссертационная работа Васильева Д.А. состоит из введения, четырёх глав и заключения. Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель работы и определены основные научно-технические задачи, решаемые в диссертации. В первой главе диссертации представлен обзор, посвященный исследованию гранатовых монокристаллов, керамик и пленок, активированных ионами церия. Во второй главе описаны объекты исследований, методики измерений, а также установки, на которых были выполнены измерения. В 3 и 4 главах представлены основные результаты

экспериментальных исследований, большинство из которых получено **впервые**. К этим результатам можно отнести следующие:

- Впервые исследованы положения поверхности ликвидуса и определены режимы синтеза эпитаксиальных пленок $(\text{Pb,Gd})_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$, выращенных из переохлажденных растворов-расплавов $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$.
- Впервые получены экспериментальные данные об оптическом поглощении эпитаксиальных пленок $(\text{Pb,Gd})_3\text{Al}_x\text{Ga}_{5-x}\text{O}_{12}:\text{Ce}$ при $2 < x < 5$. Показано, что замещение ионов галлия ионами алюминия в пленках приводит к изменению положения максимумов полос поглощения ионов Ce^{3+} и Pb^{2+} .
- Впервые определен состав раствора-расплава с концентрациями в шихте оксидов гадолиния 0.4 мол. %, церия 0.2 мол. % и алюминия 4.5 мол. %, при выращивании из которого пленки обладают максимальной интенсивностью фотолюминесценции ионов Ce^{3+} на длине волны излучения 532 нм и максимальным значением световыхода катодолюминесценции около 51500 фотонов/МэВ при времени затухания медленной компоненты 61.0 нс (доля выхода излучения 68 %).
- Впервые показано, что эпитаксиальные пленки типа $\text{Pb}_{0,02}\text{Ce}_{0,05}\text{Gd}_{2,93}\text{Al}_{4,29}\text{Ga}_{0,71}\text{O}_{12}$ можно использовать в качестве люминофоров в конструкциях электронно-оптических преобразователей.

Значимость полученных результатов и выводов диссертации для науки и практики

Результаты исследования оптических и люминесцентных свойств эпитаксиальных пленок $(\text{Pb,Gd})_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ вносят вклад в развитие экспериментальной физики конденсированного состояния, в частности физики сцинтилляторов, поскольку могут быть использованы для улучшения свойств уже существующих эпитаксиальных гранатовых пленок, используемых, например, в сцинтилляционном детекторе электронов в SEM. Автором определен состав раствора-расплава, при выращивании из которого пленки обладают максимальной интенсивностью фотолюминесценции ионов

Ce^{3+} на длине волны излучения 532 нм и максимальным значением световыхода катодолюминесценции около 51500 фотонов/МэВ. Выращенные из этого состава пленки можно использовать в качестве люминофоров в конструкциях электронно-оптических преобразователей.

Замечания по диссертации

1. В защищаемом положении № 2 диссертации содержится следующее утверждение: «...Образующиеся центры Ce^{4+} в структуре $(\text{PbGd})_3(\text{Ga}_5\text{O}_{12}):\text{Ce}$ приводят к уменьшению интенсивности полосы поглощения уровня $5d_2$ ионов Ce^{3+} и увеличению поглощения в области до 360 нм, а также к уменьшению интенсивности фотолюминесценции ионов Ce^{3+} , времени затухания и световыхода катодолюминесценции». Однако из текста диссертации не ясен механизм снижения интенсивности полосы поглощения уровня $5d_2$. Поскольку, если часть трехвалентного церия переходит в четырехвалентный, то должна (пропорционально изменению концентрации Ce^{3+}) снижаться и интенсивность полосы поглощения и $5d_1$, но график 3.14 этого не подтверждает.
2. В тексте диссертации не приведены оценки концентрации Ce^{4+} в различных образцах, а также возможные способы идентификации данного иона. Также в литературном обзоре на странице 55 указано, что «...центры Ce^{4+} в гранатах уменьшают сцинтилляционное время затухания при незначительном уменьшении световыхода». На странице 118 указано, что значение световыхода для пленок, выращенных из растворов-расплавов V и VI, уменьшаются почти в 2 раза. А время затухания при этом снижается в ~ 2 раза для всех трех компонент кинетики (стр. 117). То есть световыход и затухание снижаются пропорционально, что требует более детального объяснения.
3. На рисунке 4.8, страница 113, приведены спектры возбуждения люминесценции Ce^{3+} для пленок различного состава. При этом на рисунке 4.8б в спектре возбуждения наблюдаются полосы, отсутствующие в спектре

поглощения Ce^{3+} , что интерпретировано как проявление переноса энергии от ионов Gd^{3+} и Pb^{2+} . Поскольку спектр люминесценции гадолиния, имеющий узкий пик на 314 нм, который соответствует переходу ${}^6\text{P}_{7/2} \rightarrow {}^8\text{S}_{7/2}$, не перекрывается с полосой поглощения Ce^{3+} на 343 нм, возникает вопрос о принципиальной возможности переноса энергии между этими ионами. Дополнительным подтверждением существования переноса энергии могло бы выступить уменьшение времени жизни люминесценции иона Gd^{3+} при увеличении концентрации Ce^{3+} , однако таких измерений не проводилось.

4. На рисунке 4.11 (страница 117) приведены кинетики затухания люминесценции ионов Ce^{3+} . Экспериментально полученные данные аппроксимированы трехэкспоненциальной кривой. Однако автором не сформулирована причина, по которой в качестве модели для описания экспериментальных результатов была выбрана именно модель с тремя компонентами в затухании люминесценции Ce^{3+} . Также автором не приведены какие-либо параметры, характеризующие близость аппроксимации к экспериментальным данным, что затрудняет оценку адекватности проведенного анализа данных.

Отмеченные замечания не снижают общей, безусловно, положительной оценки диссертационной работы.

Оценка содержания диссертационной работы

Диссертация Васильева Д.А. представляет собой целостную, завершенную научно-исследовательскую работу, свидетельствующую о высокой квалификации ее автора. В работе содержатся новые научные результаты и технические решения, представляющие практическую ценность. Материал изложен логично и последовательно. В списке литературы с достаточной полнотой представлены работы, по вопросам, рассматриваемым в диссертации.

Автореферат правильно отражает содержание диссертации.

По теме диссертационной работы опубликовано 13 научных работ, в том, 3 статьи в российских рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК, 1 статья в журнале, индексируемом Web of Science, 9 тезисов докладов на международных конференциях.

Заключение

Таким образом, диссертация является законченной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение актуальной научной задачи по исследованию спектрально-люминесцентных эпитаксиальных пленок $(\text{Pb,Gd})_3\text{Al}_x\text{Ga}_{5-x}\text{O}_{12}$, активированных ионами церия. Диссертация Васильева Дмитрия Антоновича соответствует паспорту специальности 01.04.07 – «физика конденсированного состояния» в части п. 1 «теоретическое и экспериментальное изучение физической природы свойств металлов и их сплавов, неорганических и органических соединений, диэлектриков и в том числе материалов световодов как в твердом, так и в аморфном состоянии в зависимости от их химического, изотопного состава, температуры и давления».

Диссертационная работа «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» соответствует требованиям ВАК, установленным пунктом 9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г. (ред. от 01.10.2018), а её автор, Васильев Дмитрий Антонович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – «физика конденсированного состояния».

Диссертация обсуждалась в Университете ИТМО на научном семинаре факультета фотоники и оптоинформатики 20 февраля 2019 г. (протокол №1).

