

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА ФТИ 34.01.01
на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе
Российской академии наук
по диссертации
НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК
аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 25.05.2023 № 3

О присуждении Ореховой Ксении Николаевне
Гражданину Российской Федерации,
ученой степени кандидата физико-математических наук

Диссертация «Катодолуминесценция монокристаллов и керамик на основе иттрий-алюминиевого граната» по специальности 1.3.8 – «Физика конденсированного состояния» принята к защите 24 марта 2023 г., протокол № 2, диссертационным советом ФТИ 34.01.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе Российской академии наук, расположенном по адресу: 194021, Санкт-Петербург, Политехническая ул. д.26. Диссертационный совет утвержден приказом директора ФТИ им. А.Ф. Иоффе № 75, прил. 1 от 12 июля 2019 г., приказами Директора ФТИ им. А.Ф. Иоффе от № 15 от 19.01.2021 г. и № 13 от 21.01.2022 г. об изменении состава диссертационного совета ФТИ 34.01.01 и приказом Директора ФТИ им. А.Ф. Иоффе № 160 от 21.12.2021 г. о внесении изменений в шифры специальностей диссертационных советов.

Соискатель Орехова Ксения Николаевна, дата рождения – 14.08.1990 г., фамилия до смены в связи с браком - Гуляева, в 2013 году окончила программу магистратуры Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого по направлению подготовки 011200 - физика. В настоящее время соискатель работает в должности научного сотрудника лаборатории диффузии и дефектообразования в полупроводниках Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук.

Диссертация выполнена в лаборатории диффузии и дефектообразования в полупроводниках Федерального бюджетного учреждения науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук.

Научный руководитель – Заморянская Мария Владимировна, доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник, заведующий лаборатории диффузии и дефектообразования в полупроводниках Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук.

Официальные оппоненты:

1. Мальчукова Евгения Валерьевна, доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории физико-химических свойств полупроводников, Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук, дала положительный отзыв на диссертацию, содержащий 3 замечания.

2. Колесников Илья Евгеньевич, кандидат физико-математических наук, специалист ресурсного центра «Оптические и лазерные методы исследования вещества» Санкт-Петербургского государственного университета, дал положительный отзыв на диссертацию, содержащий 3 замечания.

Ведущая организация Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого (СПбПУ Петра Великого) предоставила положительное заключение на диссертацию, содержащее 3 замечания. Заключение подготовлено кандидатом физико-математических наук, доцентом кафедры физики Физико-механического института ФГАОУ ВО «СПбПУ Петра Великого» Веневцевым Иваном Дмитриевичем и доктором физико-математических наук, доцентом, заведующим кафедрой физики Физико-механического института ФГАОУ ВО «СПбПУ Петра Великого» Апушинским Евгением Геннадиевичем. В заключении указано, что содержание диссертации Ореховой К.Н. соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям по специальности 1.3.8 – «физика конденсированного состояния», а

соискатель Орехова К.Н. заслуживает присуждения степени кандидата физико-математических наук.

Выбор официальных оппонентов обосновывается тем, что один из них имеет ученую степень докторов наук, другой – кандидата наук, работают в различных организациях, не имеют ограничений, накладываемых п. 3.7 действующего Положения о присуждении ученых степеней. Выбранные оппоненты являются известными специалистами и обладают высоким уровнем компетентности в научной области, в которой выполнена диссертационная работа, что подтверждается их публикациями в рецензируемых научных журналах.

Выбор ведущей организации обосновывается тем, что СПбПУ Петра Великого ведет активные исследования в различных областях физики конденсированного состояния, в частности в области изучения свойств и применения материалов с редкоземельными ионами. В СПбПУ Петра Великого действует диссертационный совет У.01.04.07 по специальности 1.3.8. – “физика конденсированного состояния”.

Основное содержание диссертации представлено в 11 научных статьях, опубликованных в журналах, индексируемых в международной системе цитирования Web of Science:

I. Гуляева К. Н., Трофимов А. Н., Загорянская М. В. ИССЛЕДОВАНИЕ КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК YAG:ND 3+ //Оптика и спектроскопия. – 2013. – Т. 114. – №. 5. – С. 773-773.

Перевод: Gulyaeva K. N., Trofimov A. N., Zamoryanskaya M. V. A study of cathodoluminescent characteristics of YAG: Nd³⁺ //Optics and Spectroscopy. – 2013. – Т. 114. – №. 5. – С. 709-712.

II. Орехова К. Н. и др. эффект памяти и Катодолюминесцентные свойства нанокерамики на основе YAG: Nd³⁺ //Оптика и спектроскопия. – 2016. – Т. 120. – №. 6. – С. 956-962.

Перевод: Orekhova K. N. et al. Memory effect and cathodoluminescent properties of YAG: Nd³⁺ nanoceramics //Optics and Spectroscopy. – 2016. – Т. 120. – №. 6. – С. 896-901.

III. Orekhova K. N. et al. Cathodoluminescence of YAG: Nd optical nanoceramics in the visible and UV ranges //Optical Materials. – 2017. – Т. 74. – С. 170-175.

IV. Кравец В. А. и др. Eu³⁺ как люминесцентный зонд для исследования структуры R₂O₃-материалов (R= Y, Eu и Gd) //Оптика и спектроскопия. – 2018. – Т. 125. – №. 2. – С. 180-186.

Перевод: Kravets V. A. et al. Eu³⁺ as a luminescent probe for studying the structure of R₂O₃ materials (R= Y, Eu, and Gd) //Optics and Spectroscopy. – 2018. – Т. 125. – №. 2. – С. 188-194.

V. Орехова К. Н. и др. Исследование контаминационной пленки, формирующейся под действием электронного пучка //Журнал технической физики. – 2019. – Т. 89. – №. 9. – С. 1412-1419.

Перевод: Orekhova K. N. et al. Investigation of a contamination film formed by the electron beam irradiation //Technical Physics. – 2019. – Т. 64. – №. 9. – С. 1336-1342.

VI. Ivanova E. V. et al. Properties of Eu³⁺-doped zirconia ceramics synthesized under spherical shock waves and vacuum annealing //Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – Т. 808. – С. 151778.

VII. Gusev G. A. et al. Kinetic properties of YAG: Eu³⁺ emission upon electron beam excitation //Journal of Luminescence. – 2020. – Т. 222. – С. 117084.

VIII. Orekhova K., Tomala R., Zamoryanskaya M. The study of composition, structure and cathodoluminescent features of YAG:Eu³⁺ nanoceramics. Excitation capture efficiency of Eu³⁺ energy levels //Journal of Alloys and Compounds. – 2021. – Т. 858. – С. 157731.

IX. Zamoryanskaya M. V. et al. Self-glowing crystals–radioactive decay energy converters into optical emission //Materials Research Bulletin. – 2021. – Т. 142. – С. 111431.

X. Zamoryanskaya M. V. et al. Excitation capture efficiency of rare-earth ions emission levels upon electron-beam irradiation //Journal of Luminescence. – 2021. – Т. 239. – С. 118350.

XI. Orekhova K., Zamoryanskaya M. Decay kinetics in single crystals and ceramics based on yttrium aluminum garnet doped with rare earth ions //Journal of Luminescence. – 2022. – Т. 251. – С. 119228.

На автореферат поступило 3 отзыва.

Отзыв доктора физико-математических наук, профессора кафедры Экспериментальной физики Физико-технологического института Уральского федерального университета Пустоварова Владимира Алексеевича положительный, содержит 1 замечание и 1 вопрос:

- Для керамики, легированной ионами Eu^{3+} , при катодном возбуждении наблюдаются излучательные переходы из верхних возбужденных состояний иона Eu^{3+} , в то же время они не наблюдаются при фотовозбуждении. Причина этого отличия автором не обсуждается.
- Известно, что при облучении диэлектрика электронным пучком, мощным рентгеновским излучением наблюдается зарядка поверхности образца. Это проявляется в падении выхода и изменении кинетики люминесценции. Для измерения катодолюминесценции (КЛ) автор напыляет на поверхность образца углеродную пленку. Не ясно, удастся ли таким образом полностью устранить эффекты зарядки и как эффекты зарядки проявлялись в спектрах, выходе и кинетике КЛ для исследуемых монокристаллов, микро- или нанокерамики?

Отзыв кандидата технических наук, профессора Физико-технологического института Уральского федерального университета Зацепина Анатолия Федоровича и кандидата физико-математических наук, старшего научного сотрудника Физико-технологического института Уральского федерального университета Кузнецовой Юлии Алексеевны положительный и содержит 1 вопрос:

- На рис. 4(b) показана зависимость отношения вклада короткого времени затухания катодолюминесценции к длинному (A_2/A_1) от энергии электронного пучка в образцах керамик YAG:Nd и YAG:Eu . Из рисунка следует, что для нанокерамики YAG:Eu отношение A/A

принимает значение меньше единицы во всем исследуемом диапазоне энергий электронного пучка. В свою очередь для керамик YAG:Nd указанное отношение принимает значения $A_2/A_1 \geq 1$. С чем может быть связана данная особенность, какова ее физическая природа? Является ли это следствием люминесцентных характеристик различных ионов-активаторов (Nd и Eu), либо это обусловлено влиянием микроструктуры и дефектности матриц керамик YAG, используемых при допировании?

Отзыв доктора химических наук (02.00.01 – неорганическая химия), ведущего научного сотрудника Лаборатории Химии координационных соединений МГУ имени М.В. Ломоносова Уточниковой Валентины Владимировны положительный, содержит 1 вопрос:

- Существенных замечаний по автореферату Ореховой К.Н. нет, однако хотелось бы понять, с чем связана разница в интенсивности КЛ на рис.3 - интенсивность КЛ монокристаллического образца ниже, чем наноструктурированного. Кроме того, наблюдается непропорциональное снижение интенсивности полос переходов – есть ли этого фундаментальная причина?

Диссертационный совет отмечает, что в рамках выполненных соискателем комплексных экспериментальных исследований, направленных на выявление и исследование особенностей люминесценции керамик на основе иттрий-алюминиевого граната (YAG), активированного редкоземельными ионами неодима и европия, при высокоэнергетичном возбуждении были получены следующие основные результаты:

1. Оценена глубина области генерации катодолюминесценции (КЛ) керамик YAG:Nd и YAG:Eu при различных значениях электронного пучка до 25 кВ. При условиях экспериментов, представленных в работе, она составляет от 50 нм до 2,7 мкм.
2. Получены и интерпретированы спектры КЛ Nd^{3+} и Eu^{3+} в монокристаллах и керамиках YAG. В видимой (для YAG:Eu, YAG:Nd) и ультрафиолетовой (для YAG:Nd) областях спектров наблюдаются переходы с высокоэнергетических уровней, не наблюдаемые при фотовозбуждении. Показано, что интенсивность полос КЛ в образцах с

близким содержанием активатора в керамиках ниже, чем в монокристаллах, а их полуширина – больше.

3. При исследовании кинетики затухания полос КЛ Eu^{3+} и Nd^{3+} в YAG:Eu и YAG:Nd было выявлено, что в случае присутствия большой доли интерфейсов в области генерации КЛ (в приповерхностной области в монокристаллах и по всему объему в керамиках) кинетика затухания описывается суммой двух экспонент. Показано, что люминесцентные центры, расположенные вблизи границ зерен в керамике, характеризуются меньшим временем затухания по сравнению с центрами в объеме материала.
4. На основании зависимости скорости разгорания интенсивности КЛ, вызванной переходами между различными энергетическими уровнями Eu^{3+} и Nd^{3+} в YAG установлено, что эффективность захвата возбуждения в монокристаллах и керамиках YAG совпадает с учетом погрешности измерений.
5. Обнаружено, что кинетика разгорания полос КЛ, отвечающих переходам с энергетического уровня ${}^5\text{D}_0$ Eu^{3+} в монокристалле и в нанокерамике YAG , описывается суммой двух экспонент. Предложена трехуровневая модель КЛ, которая объясняет дополнительный канал возбуждения уровня ${}^5\text{D}_0$ Eu^{3+} .
6. Показано, что в монокристаллах YAG:Nd и YAG:Eu и микрокерамике на YAG:Nd присутствуют зарядовые ловушки электронного типа, которые заполняются в процессе облучения электронным пучком, что увеличивает поглощенный ток и одновременно снижает интенсивность КЛ излучающих центров. В нанокерамиках на основе YAG:Nd и YAG:Eu присутствуют электронные ловушки с тем же характерным временем заполнения, что и в монокристаллах, и дырочные ловушки, с характерным временем заполнения в сотни секунд. Эти ловушки отвечают за эффект памяти в нанокерамиках. Термолюминесцентным методом определены основные параметры ловушек в нанокерамике на основе YAG:Nd . Предложена модель, описывающая взаимодействие ловушек носителей заряда с излучательными уровнями редкоземельных ионов.

Все научные результаты являются новыми и имеют фундаментальную значимость для развития физического материаловедения монокристаллов

и керамик с редкоземельными ионами, в частности, для изучения энергетических уровней в них и оптических свойств. Практическая значимость работы состоит в том, что исследуемые материалы являются перспективными для создания сцинтилляторов и детекторов высокоэнергетического излучения.

Полученные результаты позволили соискателю сформулировать и защитить следующие положения:

1. В керамиках на основе иттрий-алюминиевого граната присутствуют 2 типа люминесцентных центров – редкоземельных ионов с различными временами затухания интенсивности катодolumинесценции. Центры с более коротким временем затухания интенсивности катодolumинесценции ассоциированы с интерфейсами и границами зерен.
2. Наличие границ зерен в материалах на основе иттрий-алюминиевого граната не влияет на эффективность захвата возбуждения энергетических уровней редкоземельных ионов при облучении электронным пучком.
3. Механизм возбуждения энергетического уровня 5D_0 Eu^{3+} в монокристалле и нанокерамике на основе иттрий-алюминиевого граната описывается трехуровневой моделью катодolumинесценции. Дополнительный канал возбуждения энергетического уровня 5D_0 Eu^{3+} в исследуемых материалах связан с более высокоэнергетическим уровнем 5L_6 Eu^{3+} .
4. Увеличение интенсивности катодolumинесценции полос Nd и Eu в нанокерамике на основе иттрий-алюминиевого граната при непрерывном облучении электронным пучком связано с заполнением дырочных ловушек. Эффект памяти в материале описывается низкой вероятностью термоактивации заполненных ловушек при комнатной температуре. Наиболее вероятный тип ловушек, отвечающий за эффект памяти в нанокерамике обладает энергией активации в 0,88 эВ.

Достоверность представленных в диссертации результатов и обоснованность положений основываются на согласованности

результатов, полученных различными методиками на широкой серии образцов, выбором в качестве объектов исследования как монокристаллов, так и микро- и нанокерамик, соответствие выводов и заключений, сделанных на основе экспериментальных данных, с современными представлениями в данной области физики конденсированного состояния.

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на семинарах Лаборатории диффузии и дефектообразования в полупроводниках ФТИ им. А.Ф. Иоффе, на ученом совете Отделения физики диэлектриков и полупроводников ФТИ им. А.Ф. Иоффе, на международных школах, конференциях и симпозиумах, в том числе наиболее важных: 8th Laser Ceramics Symposium: International Symposium on Transparent Ceramics for Photonic Applications (2012 г.); XV International Feofilov Symposium on spectroscopy of crystals doped with rare earth and transition metal ions, (2013 г.); 17th International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matters, (2014 г.); 6th International Conference on Excited States of Transitions Elements, (2016 г.); 5th International Conference on RARE EARTH MATERIALS - Advances in Synthesis, Studies and Applications, (2018 г.); 5th International Conference on the Physics of Optical Materials and Devices, (2018 г.); 8th International Symposium on Optical Materials, (2019 г.); 12th International Conference on Excited States of Transitions Elements, (2019 г.); XVIII International Feofilov Symposium on Spectroscopy of Crystals Doped with Rare Earth and Transition Metal Ions, (2022 г.).

Также результаты работы были дважды отмечены третьей премией для молодых ученых ФТИ им. А.Ф. Иоффе (2017, 2021 г.).

Выбор и постановка задач, получение представленных в диссертации экспериментальных результатов, моделирование процессов осуществлены непосредственно автором или при его определяющем участии, что отмечено в тексте автореферата.

Диссертация Ореховой К. Н. является законченным научным исследованием, вносящим существенный вклад в развитие такого актуального направления современной физики конденсированного состояния, как электронные и оптические свойства материалов с редкоземельными ионами.

На заседании 25 мая 2023 года диссертационный совет принял решение присудить Ореховой К. Н. ученую степень кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – «физика конденсированного состояния».

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 13 человек, из них 13 докторов по специальности 1.3.8 - «физика конденсированного состояния», участвовавших в заседании, из 19 человек, входящих в состав совета, проголосовали за – 13, против – 0, недействительных бюллетеней – 0.

Председатель
диссертационного совета
доктор физ.-мат. наук

Кусраев Юрий Георгиевич

Ученый секретарь
диссертационного совета
PhD

Калашникова Александра Михайловна

25 мая 2023 г.