

## ОТЗЫВ

официального оппонента д. ф.-м. н. Мальчуковой Евгении Валерьевны  
на диссертационную работу  
Ореховой Ксении Николаевны  
«Катодолюминесценция монокристаллов и керамик на основе иттрий-  
алюминиевого граната», представленную на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

по специальности 1.3.8 — физика конденсированного состояния

Диссертация К.Н. Ореховой — хорошо оформленная, структурированная и продуманная работа, изложенная на 128 страницах, содержащая 66 рисунков и 13 таблиц. Она состоит из введения, обзора литературы, четырех экспериментальных глав с обсуждением результатов, заключения, списка цитируемой литературы из 160 наименований, а также одного Приложения, содержащего анализ и решение системы уравнений для количества излучающих центров в трехуровневой модели катодолюминесценции.

Актуальность данного исследования не вызывает сомнений — она определяется поиском перспективных материалов с целью их использования в качестве активных элементов твердотельных лазеров, люминофоров, а также сцинтилляторов и детекторов высокоэнергетического излучения. Разработка таких материалов связана с необходимостью понимания механизмов возбуждения и передачи энергии в исследуемой матрице, что является важным аспектом для получения большего значения выхода люминесценции.

Работа К.Н.Ореховой посвящена экспериментальному изучению особенностей люминесцентных свойств материалов на основе YAG:Eu и YAG:Nd (монокристаллов, микрокерамики и нанокерамики) и теоретическому осмыслению полученных данных. Выбор таких соединений в качестве объектов исследования не случаен. Материалы на основе иттрий-алюминиевого граната (YAG), активированные редкоземельными ионами (РЗИ), активно применяются в различных областях науки и техники. Так, монокристаллы YAG широко используются в качестве рабочего тела твердотельных лазеров видимого и ИК-диапазонов, а оксидные нано- и микрокерамики выступают альтернативой монокристаллам, поскольку обладают такими преимуществами, как быстрая и простая технология получения, возможность получения образцов большого размера с заданным профилем легирования, а также однородным

распределением активатора. Однако, поскольку в керамиках существует большое число межзеренных границ (интерфейсов), необходимо, помимо прочего, учитывать их влияние на оптические свойства. Уровни, обусловленные наличием межзеренных границ в материале, обычно являются высокоэнергетическими и располагаются внутри запрещенной зоны материала вблизи зоны проводимости. Из-за влияния подобных уровней на механизмы люминесценции, возможно как изменение спектральных характеристик поликристаллов, так и проявление новых эффектов, влияющих на их оптические свойства, в частности на люминесценцию. Поскольку в сцинтилляторах, катодо- и рентгенолюминофорах на основе оксидных материалов, активированных редкоземельными ионами (РЗИ), возбуждение энергетических уровней люминесцентных центров-активаторов через зону проводимости с передачей энергии от различных высокоэнергетических уровней (дефектов и пр.) представляет большой интерес для исследования, в кристаллах YAG еще несколько десятилетий назад были разработаны каскадные схемы (для анализа заселенности лазерного уровня), описывающие передачу возбуждения между низкоэнергетическими уровнями РЗИ излучающими свет в видимом и ИК-диапазоне. Однако, следует учитывать также влияние на процессы возбуждения и передачи энергии уровни, связанные с дефектами в материале (так называемые, высокоэнергетические уровни). Эти уровни могут сами не являться излучательными, но при этом выступать в качестве дополнительного источника (или стока) энергии, увеличивая (или уменьшая), таким образом, интенсивность люминесценции. Исследование взаимодействия высокоэнергетических уровней (а именно, передача возбуждения) в подобных материалах недостаточно подробно освещено в современной литературе, в связи с чем анализ механизмов возбуждения и передачи энергии для таких уровней, проведенный Ореховой К.Н., представляется важным. Исследование хорошо продумано и спланировано. В этом, несомненно, есть заслуга, как диссертанта, так и ее научного руководителя.

В литературном обзоре дана характеристика современных данных о дефектах и особенностях люминесценции кристаллов и керамик YAG, как неактивированных, так и содержащих ионы  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Nd}^{3+}$ , представлена информация об исследованиях кинетики затухания люминесценции в кристаллах и керамиках на основе YAG:Eu и YAG:Nd, уделено внимание вопросу взаимодействия ловушек в широкозонных диэлектриках с энергетическими уровнями РЗИ. Этот раздел служит основой для формулировки автором задач собственного исследования.

В экспериментальной части (главы 2-5) представлены методы и методики

экспериментов, описаны способы синтеза образцов кристаллов и керамик YAG:Eu и YAG:Nd и результаты исследования морфологии, элементного и фазового состава образцов. В совокупности эти методы позволили решить заявленные задачи, они также являются надежным обоснованием достоверности полученных результатов. Удачным приемом теоретического анализа полученных экспериментальных данных служит разработка каскадных схем для описания процессов возбуждения и передачи энергии между уровнями РЗИ. В результате были детально исследованы механизмы возбуждения энергетического уровня  $^5D_0$   $Eu^{3+}$  в монокристалле и нанокерамике на основе YAG:Eu и разработана трехуровневая модель катодолюминесценции (КЛ), описывающая возбуждение энергетических уровней и включающая процессы передачи возбуждения между уровнями. На основе проведенного анализа кинетики затухания КЛ от глубины проникновения электронного пучка для переходов  $^5D_0$   $Eu^{3+}$  (590 нм) и  $^2F(2)_{5/2}$   $Nd^{3+}$  (401 нм) было показано присутствие двух типов люминесцентных центров Eu и Nd, причем центры с меньшим временем затухания КЛ были ассоциированы с РЗИ, находящимися вблизи дефектов (примесей, вакансий, границ зерен или интерфейсов).

Тексты диссертации и автореферата полностью соответствуют друг другу, они изложены понятным и научным языком, хорошо оформлены, в том числе за счет использования цветных иллюстраций и практически не содержат грамматических ошибок. Результаты диссертационного исследования прошли апробацию на научных симпозиумах и семинарах и опубликованы в 23 статьях из перечня ВАК, 11 работ в журналах, индексируемых в базах данных WoS и Scopus: 3 из них — в изданиях первого квартиля. Также результаты работы были дважды отмечены третьей премией для молодых ученых ФТИ им. А.Ф. Иоффе (2017, 2021 г.).

Научные положения и выводы обоснованы полученными данными. Все они являются новыми, их достоверность определяется широким набором аналитических методов исследований. Немногочисленные замечания приведены ниже:

1. Нет четких выводов по материалу, представленному в параграфах, или общего небольшого заключения к каждой главе. Имеющиеся предложения «разбросаны» по тексту работы, от этого немного страдает восприятие работы как целостного материала. Кроме того, «эффект памяти» заявленный как один из основных результатов работы и вынесенный в качестве защищаемого положения,

описывается в тексте крайне скудно (основная информация указана в заключение в виде вывода 10 на 107 странице). Словосочетание «эффект памяти» встречается лишь 3 раза в диссертации (с.7, с.8 и с.107) и 4 раза в автореферате (с.7, с.9, с.21 и с.22).

2. Наблюдаемая для монокристаллов, микрокерамики и нанокерамики на основе YAG без примесей и с ионами  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Nd}^{3+}$  катодолюминесценция в диапазоне 3-5 эВ приписывается собственным дефектам матрицы. Однако, форма полосы КЛ меняется в присутствии РЗИ (с.76, Рис.44 и с.77, Рис.45 а-f). Известно, что в матрицах, содержащих ионы трехвалентного европия, также очень часто обнаруживается и его двухвалентное состояние. Наблюдалось ли присутствие ионов  $\text{Eu}^{2+}$  в исследуемых образцах? Изучались ли спектры возбуждения фотолюминесценции в диапазоне 3-5 эВ (250-415 нм)?

3. Согласно ГОСТу 7.0.11–2011 единственное приложение диссертации тоже нумеруется и должно иметь заголовок.

Указанные замечания не снижают значимости полученных результатов и не влияют на общую положительную оценку диссертационного исследования. Диссертационная работа К.Н. Ореховой является законченной научной работой. Подавляющее большинство представленных в диссертации результатов моделирования, экспериментальных результатов и теоретических описаний получены автором лично. Основные положения четко и ясно сформулированы. Полученные автором результаты достоверны, выводы обоснованы и адекватно отражают суть и результаты работы.

Работа Ореховой К.Н. — профессиональное исследование, выполненное на высоком научном уровне и соответствующее паспорту специальности 1.3.8 — физика конденсированного состояния, в котором получены новые данные о механизмах возбуждения и процессах передачи энергии в материалах на основе YAG:Eu и YAG:Nd (монокристаллы, микрокерамики и нанокерамики). Результаты работы имеют существенное прикладное значение: они могут быть использованы при разработке каскадных схем уровней видимого диапазона в оптических материалах с целью анализа интенсивности люминесценции при высокоэнергетической накачке. Кроме того, исследование высокоэнергетических переходов позволяет получить дополнительную информацию об электронном строении материала, например, о наличии ловушечных уровней, напрямую влияющих на люминесцентные характеристики материала.

Считаю, что диссертационная работа Ореховой Ксении Николаевны

«Катодолюминесценция монокристаллов и керамик на основе иттрий-алюминиевого граната» по своей актуальности, научной новизне, достоверности и практической значимости результатов полностью удовлетворяет всем требованиям «Положения о присуждении ученых степеней» в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук (от 20.12.2021), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Орехова Ксения Николаевна, заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 — физика конденсированного состояния.

Официальный оппонент:

Мальчукова Евгения Валерьевна  
01.04.07. – физика конденсированного состояния  
доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник  
лаборатории физико-химических свойств полупроводников  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук  
194021, Россия, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26,  
Телефон: 8 981 833 2960  
E-mail: e.malchukova@mail.ioffe.ru

27 апреля 2023 года

Подпись Мальчуковой Е.В. удостоверяю,

Ученый секретарь ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН

К.ф.-м.н.

Патров М.И.