



«УТВЕРЖДАЮ»

проректор по научной работе

д.т.н., Нелюб В.А.

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Санкт-Петербургский политехнический
университет Петра Великого»
(ФГАОУ ВО «СПбПУ»)

« ____ » _____ 2023 г.

ИНН 7804040077, ОГРН 1027802505279,
ОКПО 02068574

Политехническая ул., 29, Санкт-Петербург, 195251
тел.: +7(812)297 2095, факс: +7(812)552 6080
office@spbstu.ru

текст _____ № текст _____
на № текст _____ от текст _____

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

на диссертационную работу **Гусева Григория Андреевича**

«Люминесцентные и структурные свойства тантало-ниобатов гадолиния, активированных Eu^{3+} и Tb^{3+} »,

представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук
по специальности: 1.3.8 – физика конденсированного состояния

Диссертационная работа Гусева Григория Андреевича «Люминесцентные и структурные свойства тантало-ниобатов гадолиния, активированных Eu^{3+} и Tb^{3+} » посвящена синтезу и исследованию люминесцентных и структурных свойств тантало-ниобатов гадолиния, активированных трехвалентными ионами европия и/или тербия. Разработка новых сцинтилляторов и люминофоров на основе широкозонных оксидов, а также методов их синтеза остается важной задачей. Среди оксидных материалов особое внимание заслуживают ниобаты и танталаты редкоземельных элементов, в частности ниобаты и танталаты гадолиния (GdNbO_4 и GdTаO_4). Они обладают высокой механической, радиационной, химической стойкостью и перспективными люминесцентными свойствами. Совмещение ниобия и тантала в твердых растворах может дать материал с особыми свойствами, однако тантало-ниобатам посвящено небольшое количество исследований. Тантало-ниобаты гадолиния, активированные редкоземельными ионами, ранее не синтезировались. Подробное исследование тонкой структуры спектров люминесценции, влияние на нее структурных свойств материала; изучение концентрационных зависимостей и вероятностей возбуждения различных уровней активаторов для этих материалов ранее не проводилось. Решение этих задач определяет **актуальность** работы, так как описанные явления значительно влияют на

конечный выход оптического излучения в широкозонных оксидных материалах, активированных редкоземельными ионами при высокоэнергетическом возбуждении.

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы и двух приложений.

Во введении представлена актуальность темы диссертации, поставлена цель, описаны задачи исследования, научная новизна, показана апробация и достоверность результатов, описан личный вклад диссертанта.

В первой главе представлен обзор литературы по тематике исследований, описанных в диссертации.

Во второй главе описана оптимизация метода со-осаждения, использовавшегося для синтеза тантало-ниобатов гадолиния, а также описаны основные методы исследования полученных материалов.

Третья глава посвящена исследованию элементного и фазового составов полученных образцов, представлены СЭМ изображения.

Четвертая глава посвящена люминесцентным свойствам неактивированной серии тантало-ниобатов гадолиния, а также серий, активированных Eu^{3+} или Tb^{3+} .

В пятой главе показаны результаты исследований эффективности захвата возбуждения различными излучательными уровнями активаторов в $(\text{Gd}_{1-x-z}\text{Eu}_x\text{Tb}_z)\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$ и передачи энергии возбуждения к активаторам.

В заключении описаны основные выводы работы. Можно выделить следующие **новые результаты**, представленные в диссертации:

1) Порошки тантало-ниобатов гадолиния были получены оптимизированным методом со-осаждения. Синтезированы порошки тантало-ниобатов гадолиния, активированных редкоземельными ионами (РЗИ), получена керамика на их основе.

2) Детально исследованы структурные свойства тантало-ниобатов гадолиния, активированных РЗИ.

3) Подробно изучены фото- и катодолюминесцентные свойства тантало-ниобатов гадолиния, активированных РЗИ. Показана зависимость штарковского расщепления излучательных полос Eu^{3+} от структурных параметров материала.

4) Впервые определены эффективности захвата возбуждения излучательных уровней Eu^{3+} и Tb^{3+} в тантало-ниобатах гадолиния, предложены схемы передачи энергии в тантало-ниобатах, активированных РЗИ.

Достоверность полученных результатов подтверждается воспроизводимостью экспериментальных данных, применением современных методов измерений с использованием высокоточного оборудования, достоверных методов обработки данных.

Научная значимость диссертационной работы состоит в исследовании влияния структурных параметров на спектры люминесценции оксидных материалов, в том числе на полосы люминесценции высокоэнергетических переходов, а также в оценке эффективности захвата высокоэнергетического возбуждения излучательными уровнями. Это позволяет лучше понять механизмы преобразования высокоэнергетического излучения в оптическое. Представленные исследования очень важны при разработке новых эффективных сцинтилляторов, люминофоров, что обуславливает **практическую значимость** работы.

Основные положения, выносимые на защиту, являются новыми и достоверными. Диссертационная работа выполнена на высоком научном уровне, представленные выводы обоснованы и логичны. Исследования влияния структурных параметров на спектры люминесценции для тантало-ниобатов гадолиния, в том числе активированных редкоземельными ионами; оценка эффективности захвата высокоэнергетического возбуждения излучательными уровнями, позволяют глубже раскрыть механизмы преобразования высокоэнергетического излучения в оптическое, что может быть использовано при разработке новых сцинтилляторов, люминофоров.

Результаты работы в полном объеме опубликованы в индексируемых международных журналах, в том числе, таких как Journal of Luminescence, Journal of Alloys and compounds, Неорганические Материалы, Оптика и спектроскопия. Автореферат корректно и полностью отражает содержание диссертации.

По тексту диссертации имеются следующие вопросы и замечания:

1. Для начала стоит привести список терминологических и некоторых стилистических замечаний. Подобные ошибки иногда появляются в достаточно больших работах и хоть и не искажают смысл написанного, но все-же требуют отдельного внимания при прочтении. Список наиболее заметных неточностей приведен далее:
 - а. Значения температуры синтеза в работе по большей части приводятся в градусах Цельсия, однако обозначаются то прописной буквой «*t*» (например, на рисунке 2.2 на стр. 39), то заглавной «*T*» (чуть ранее на стр. 38), что некорректно, ибо заглавной буквой принято обозначать абсолютную температуру в кельвинах.

- b. Физические величины в формулах записаны курсивом, а те же величины далее в тексте – прямым шрифтом (см., например, стр. 43).
 - c. На стр. 52 автор рассказывает о методах обработки кинетик катодолюминесценции, при этом используя термин «экстраполяция», хотя явно имеется в виду термин «аппроксимация».
 - d. На многих рисунках использованы шрифты, отличающиеся от шрифта основного текста.
 - e. На стр. 72 присутствует словосочетание «затухание интенсивности центра люминесценции». Это некорректно, так как для одного центра интенсивность ($I \sim n_1$) ввести нельзя. В качестве временной характеристики лучше использовать время жизни или вероятность перехода в основное состояние в единицу времени.
 - f. На рисунках 4.4 и 4.15a,b приводятся зависимости интенсивности и времен спада полосы 5D_0 - 7F_2 катодолюминесценции Eu^{3+} от его концентрации для серии образцов $(\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$. По какой-то причине точки, соответствующие одному и тому же образцу на разных рисунках имеют отличающиеся координаты по оси абсцисс.
2. Во второй главе на стр. 38 описываются методы синтеза порошков тантало-ниобатов гадолиния. Одной из особенностей рассматриваемых процессов была потеря массы в процессе синтеза. При этом утверждается, что «приблизительно до температуры в 250°C происходило поэтапное удаление воды и окислов азота», с чем связывается потеря массы в 6-7%. Далее по тексту пишется, что основная потеря массы происходила в диапазоне температур до 800°C и составила 16-20%. С чем связана уже эта потеря массы не разъясняется.
 3. В третьей главе в разделе 3.1 исследуется элементный состав полученных материалов. Говорится об отклонении состава образцов от состава шихты, однако предположений о причинах этого отклонения не делается. В разделе 3.3 рассказывается про фазовый состав керамических образцов. Утверждается, что в них, в зависимости от стехиометрии, могло содержаться от 1 до 10% примесных фаз. Здесь, опять же, отсутствуют какие-либо выводы о том, как их наличие отражается на характеристиках образцов. Способы, необходимость (или отсутствие таковой) уменьшения процентного содержания примесных фаз не обсуждается, что странно, учитывая практическую значимость получаемых результатов.
 4. В четвертой главе исследуется концентрационное тушение интенсивности и времени спада люминесценции Eu^{3+} . При обработке зависимостей используются аппроксимационные формулы, приведенные на стр. 72 (4.2 и 4.3). При этом не оговаривается, какие из

параметров формулы варьировались. Результаты аппроксимации приведены только на рисунках. Таблицы со значениями параметров не приведены, об их разбросе и физическом смысле не сделано никаких заключений. Возникает вопрос: зачем в принципе было использовать аппроксимацию, если о наличии концентрационного тушения можно утверждать и так, исходя из приведенных на рисунках 4.4 и 4.15 данных?

Изложенные замечания не носят принципиального характера и не снижают общей высокой оценки диссертационной работы.

Результаты диссертационной работы могут быть рекомендованы для использования в научных и учебных организациях, в которых ведутся исследования по сходной тематике: ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Университет ИТМО, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника», ФГБУН Институт спектроскопии Российской академии наук, ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова», а также иных высших учебных заведений и научно-исследовательских институтах.

Заключение

Автореферат полностью отражает содержание диссертации, защищаемые положения и выводы. Диссертационная работа Гусева Григория Андреевича «Люминесцентные и структурные свойства тантало-ниобатов гадолия, активированных Eu^{3+} и Tb^{3+} » отвечает всем требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 «Физика конденсированного состояния» согласно Положению о присуждении ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, а ее автор Гусев Григорий Андреевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук.

Отзыв ведущей организации подготовил:

Доцент кафедры физики

ФГАОУ ВО «СПбПУ Петра Великого»

к.ф.-м.н. Веневцев И.Д.

Тел.: +7 (812) 552-75-74

E-mail: venevtsev_id@spbstu.ru

Доклад, отражающий основные результаты диссертационной работы был заслушан и обсуждался на заседании кафедры физики ФГАОУ ВО «СПбПУ Петра Великого» (протокол № 1 от «1» сентября 2023 г.). На заседании присутствовало 35 человек. На все вопросы, возникшие во время обсуждения, были получены ответы.

Заведующий кафедрой физики
ФГАОУ ВО «СПбПУ Петра Великого»,
д.ф.-м.н., доцент
тел.: (812) 552-77-90

Е.Г. Апушкинский

Секретарь

В.В. Мизина

Сведения о ведущей организации. Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» 195251 Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д.29.

Тел: +7 (812) 775-05-30

E-mail: office@spbstu.ru