

ОТЗЫВ

официального оппонента д. ф.-м. н., профессора Сидорова Николая Васильевича
о диссертационной работе Гусева Григория Андреевича
«Люминесцентные и структурные свойства тантало-ниобатов гадолиния, активированных
 Eu^{3+} и Tb^{3+} », представленной на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук
по специальности 1.3.8 – физика конденсированного состояния

Диссертационная работа Гусева Г.А. посвящена исследованию люминесцентных и структурных свойств тантало-ниобатов гадолиния, активированных трехвалентными ионами европия и/или тербия. Тема работы является актуальной, поскольку разработка новых и усовершенствование уже существующих сцинтилляторов и люминофоров остается важной задачей. Это связано с их широким практическим применением. Не менее важным вопросом является разработка методов синтеза подобных веществ. Исследуемые в работе материалы – тантало-ниобаты гадолиния, в том числе активированные редкоземельными ионами (РЗИ), одни из перспективных материалов, преобразующих высокоэнергетическое излучение в видимый свет. Перспективность тантало-ниобатов обуславливается их высокой механической, радиационной и химической стойкостью и собственной люминесценцией, связанной с группами NbO_4^{3-} или TaO_4^{3-} . Кроме того, на примере тантало-ниобатов гадолиния, рассматривается ряд фундаментальных вопросов. Это такие вопросы, как исследование структуры полос спектров люминесценции в зависимости от структурных свойств материала и изучение эффективности возбуждения различных уровней активаторов для тантало-ниобатов. Такие исследования могут помочь в дальнейшей разработке эффективных люминофоров и сцинтилляторов.

Текст диссертации хорошо структурирован, результаты последовательно излагаются на 129 страницах, содержащих 61 рисунок, 12 таблиц и 124 наименования списка литературы. Работа включает в себя такие разделы, как введение, пять глав, заключение, список литературы и два приложения.

Во введении раскрывается актуальность темы; формулируются цель и задачи работы, защищаемые положения; показывается новизна, практическая значимость и достоверность результатов. Кроме того, в разделе описан личный вклад автора и структура работы.

Первая глава посвящена литературному обзору по теме работы. Основное внимание уделено люминесцентным и структурным свойствам танталатов и ниобатов редкоземельных элементов, их твердых растворов, а также особенностям люминесценции трехвалентных ионов европия.

Во второй главе представлено описание метода синтеза порошков тантало-ниобатов гадолиния и получение керамики на их основе. Кроме того, описаны основные экспериментальные методики изучения образцов.

В третьей главе показано исследование элементного и фазового составов, а также структурных параметров, полученных тантало-ниобатов гадолиния.

В четвертой главе представлены подробные исследования люминесцентных свойств. Рассматриваются спектры фото- и катодолюминесценции (КЛ), КЛ изображения и кинетические зависимости интенсивности КЛ.

Пятая глава посвящена исследованию эффективности захвата возбуждения уровнями 5D_0 Eu^{3+} и 5D_4 Tb^{3+} в зависимости от соотношения Nb/Ta и передачи энергии возбуждения в тантало-ниобатах гадолиния, активированных $Eu^{3+}+Tb^{3+}$.

В заключении описаны основные выводы работы.

Можно выделить следующие важные новые научные результаты:

1) Порошки тантало-ниобатов гадолиния, в том числе активированные редкоземельными ионами, были получены методом соосаждения. На основе этих порошков впервые получены керамические образцы.

2) Подробно изучены структурные свойства синтезированных тантало-ниобатов гадолиния, активированных РЗИ.

3) Исследованы фото- и катодолюминесцентные свойства тантало-ниобатов гадолиния, активированных Eu^{3+} , Tb^{3+} и $Eu^{3+}+Tb^{3+}$, в зависимости от содержания активатора и соотношения Nb/Ta. Подробно изучено штарковское расщепление излучательных полос Eu^{3+} в зависимости от структурных параметров материала.

4) Определены эффективности захвата возбуждения излучательных уровней Eu^{3+} и Tb^{3+} в тантало-ниобатах гадолиния, изучен процесс передачи энергии возбуждения к европию и тербию, а также взаимодействие между этими ионами в тантало-ниобатах, активированных одновременно Eu^{3+} и Tb^{3+} .

Научная и практическая значимость работы обусловлена исследованием влияния структурных параметров материала на его спектры люминесценции и оценке эффективности захвата высокоэнергетического возбуждения различными излучательными уровнями. Эти исследования выполнены для перспективного люминесцирующего материала – тантало-ниобата гадолиния (в том числе, активированного РЗИ) и могут помочь в понимании механизмов преобразования высокоэнергетического излучения в оптическое, что в свою очередь важно при разработке новых эффективных сцинтилляторов, гамма- и рентгенолюминофоров.

Исследования поддержаны двумя грантами РФФИ (мол_нр №19-33-50149 и Аспиранты №20-32-90088), гранта «УМНИК» 2019, грантами Комитета по науке и высшей школе правительства Санкт-Петербург (грант для студентов вузов, расположенных на территории Санкт-Петербурга, грант аспирантов вузов, отраслевых и академических институтов, расположенных на территории Санкт-Петербурга 2019, 2020 и 2022 гг., субсидия физическим лицам в возрасте до 35 лет, являющимся молодыми учеными). Диссертант являлся лауреатом стипендии правительства РФ (по приоритетным направлениям) 2020-2021 гг.

Автореферат диссертации хорошо оформлен и полностью отражает основное содержание работы. Полученные результаты опубликованы в 10 статьях в рецензируемых изданиях, из которых 9 индексируются в базах данных Web of Science и Scopus, а также доложены на десяти российских и международных конференциях. При этом 4 работы опубликованы в журналах первого и второго квартиля, в двух из которых соискатель является первым и ключевым автором.

Представленные к защите положения и выводы диссертации обоснованы, их достоверность определяется точными экспериментальными методами, надежными методиками обработки полученных данных и хорошей воспроизводимостью результатов. Тем не менее, по тексту работы можно сделать ряд замечаний/вопросов:

- 1) На стр. 47 указано, что в процессе облучения образца электронным пучком, на его поверхности образуется так называемая контаминационная пленка. Такая пленка может поглощать часть выходящего КЛ излучения. Кроме того, при исследовании диэлектриков на их поверхность напылялся тонкий слой углерода, который также мог поглощать выходящие фотоны. Существенно ли в проведенных экспериментах влияние данных пленок на детектированное излучение тантало-ниобатов гадолиния? Если да, то учитывалось ли это влияние при анализе полученных данных?
- 2) При увеличении концентрации Tb^{3+} в образцах, активированных одновременно $Eu^{3+}+Tb^{3+}$, времена затухания интенсивности КЛ полосы ${}^5D_4-{}^7F_5$ Tb^{3+} уменьшались (рис. 5.16). В работе это приводится как косвенное доказательство передачи энергии от Tb^{3+} к Eu^{3+} . Однако, не может ли уменьшение времен затухания с повышением содержания тербия объясняться концентрационным тушением этих ионов?
- 3) Рис. 5.20 содержит схему передачи энергии между энергетическими уровнями активаторов в $(Gd_{0.94-z}Eu_{0.06}Tb_z)Nb_yTa_{1-y}O_4$. Видимо на этом рисунке допущена неточность, так как изображена передача энергия с энергетических уровней

Tb³⁺ на уровень ⁵D₁ Eu³⁺, а не ⁵D₀ Eu³⁺. Согласно рисунку, энергия с уровня ⁵D₁ далее никуда не уходит.

Заключение

Работа Гусева Г.А. выполнена на высоком научном уровне и содержит новые результаты. Рассматриваемые в диссертации проблемы являются актуальными, а полученные выводы могут помочь лучше понять влияние на люминесцентные свойства материалов их структурных свойств, а также механизмы преобразования высокоэнергетического излучения в видимый свет. Имеющиеся к тексту работы вопросы и замечания не носят принципиального характера.

Считаю, что диссертационная работа Гусева Григория Андреевича «Люминесцентные и структурные свойства тантало-ниобатов гадолиния, активированных Eu³⁺ и Tb³⁺» 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 ему ученой степени кандидата физико-математических наук.

Я согласен на включение моих персональных данных в аттестационное дело и их дальнейшую обработку.

Официальный оппонент:

Сидоров Николай Васильевич

профессор, 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник

лаборатории материалов электронной техники Института химии и

технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева

- обособленного подразделения Федерального исследовательского

центра «Кольский научный центр Российской академии наук» (ИХТРЭМС КНЦ РАН)

184209, г. Апатиты, Мурманская область, ул. Академгородок, 26А

Телефон: 8-921-276-81-88

E-mail: n.sidorov@ksc.ru

28 сентября 2023 года

Н.В. Сидоров

Подпись Сидорова Н.В. удостоверяю,
ученый секретарь ИХТРЭМС КНЦ РАН
к.т.н.

Т.Н. Васильева