

## ОТЗЫВ

официального оппонента к.ф.-м.н. Куликина Алексея Борисовича  
на диссертационную работу  
Гусева Григория Андреевича  
«Люминесцентные и структурные свойства тантало-ниобатов гадолиния, активированных  
 $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$ », представленную на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук  
по специальности 1.3.8 — физика конденсированного состояния

Диссертационная работа Гусева Г.А. посвящена синтезу и исследованию люминесцентных и структурных свойств тантало-ниобатов гадолиния, активированных трехвалентными ионами европия и/или тербия.  $\text{LnNbO}_4$  и  $\text{LnTaO}_4$  обладают высокой механической, радиационной, химической стойкостью, интересными люминесцентными свойствами, и поэтому могут рассматриваться как перспективные сцинтилляторы и люминофоры. Собственная полоса люминесценции, связанная с группами  $\text{NbO}_4^{3-}$  или  $\text{TaO}_4^{3-}$ , позволяет использоваться их как сенсibilизаторы люминесценции некоторых редкоземельных ионов. Т.к. танталаты редких земель обладают одним из самых больших значений среднего атомного номера среди сцинтилляторов, следует ожидать хорошего поглощения высокоэнергетического излучения, что важно для сцинтилляторов. Учитывая вышеизложенное, тема диссертационной работы Гусева Г.А. представляется вполне актуальной.

Основная часть диссертации включает в себя введение, 5 глав (одна из которых литературный обзор) и заключение. Автореферат отражает основные положения диссертации и соответствуют ее содержанию.

Во *введении* обоснована актуальность темы, сформулирована цель работы, обоснованы новизна и практическая значимость работы, а также сформулированы положения, выносимые на защиту. Также там описана апробация работы, обоснована достоверность результатов, приведен личный вклад автора в исследование, описана структура диссертации.

В *первой главе* описаны основные структурные и люминесцентные свойства танталатов и ниобатов гадолиния, методы их получения, приведены базовые сведения о люминесценции ионов редкоземельных металлов, в частности ионов  $\text{Eu}^{3+}$ .

*Вторая глава* описывает методы получения (значительная часть посвящена оптимизации метода соосаждения) и исследования (в частности химического и фазового состава, а также люминесценции) исследованных в диссертации образцов.

*Третья глава* посвящена исследованию структуры и химического состава исследованных в диссертации образцов.

В *четвертой* главе рассматривается люминесценция тантало-ниобатов гадолиния. Приведены и расшифрованы спектры катодо- и фотолюминесценции, изучается кинетика затухания люминесценции ионов  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$ .

*Пятая глава* посвящена исследованию захвата возбуждения и передачи энергии в тантало-ниобатах гадолиния, активированных  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$ , в частности предложены схемы передачи энергии в парах ионов  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$ .

В *заключении* сформулированы основные результаты и выводы диссертационного исследования.

*Новизна* диссертационной работы определяется получением ряда новых научных результатов, среди которых можно отметить следующие:

- Изучены структурные свойства тантало-ниобатов гадолиния, активированных ионами редкоземельных металлов ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  и парой  $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ ). Получены концентрационные зависимости параметров моноклинной решетки от соотношения Nb/Ta и содержания активатора.
- Исследованы катодо- и фотолюминесценция тантало-ниобатов гадолиния, активированных ионами редкоземельных металлов ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  и парой  $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ ). Изучены зависимости интенсивности люминесценции и времен затухания люминесценции от содержания активатора и соотношения Nb/Ta в образце.
- Определены эффективности захвата возбуждения излучательных уровней  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  в тантало-ниобатах гадолиния. Исследованы спектры возбуждения для этих материалов и предложены схемы передачи энергии в них.

*Достоверность и обоснованность* научных положений диссертационной работы обусловлены корректным выбором современных методов исследований. Результаты, представленные в диссертационной работе, получены на основе квалифицированно поставленных экспериментов и находятся в соответствии с известными литературными данными.

*Практическая значимость* работы заключается в том, что автору удалось оптимизировать схему синтеза, что позволяет получать тантало-ниобаты гадолиния более дешевым способом, с использованием сравнительно низкой температуры и малого среднего времени спекания керамики. Кроме того, результаты исследования влияния структурных параметров материалов на спектры люминесценции и оценка эффективности захвата высокоэнергетического возбуждения могут быть использованы при разработке сцинтилляторов, гамма- и рентгенолюминофоров.

По теме диссертационного исследования опубликовано 10 работ в журналах из списка ВАК. Результаты диссертационной работы достаточно полно отражены в публикациях и доложены на 10 российских и международных конференциях.

По содержанию диссертации имеются замечания:

1. Несколько чрезмерное внимание уделено рассмотрению некоторых базовых понятий (раздел 1.4 главы 1), причем далеко не все использованные источники можно отнести к фундаментальным.

2. При описании спектроскопических экспериментов не указано спектральное и временное разрешение установок.

3. В тексте диссертации имеются некоторые неточности и неясности:

Стр. 15. “добавление  $\text{Vi}^{3+}$  приводило к появлению полосы возбуждения  ${}^5\text{D}_0 \text{Eu}^{3+}$  около 320 нм”: не очень ясно, что имелось в виду под полосой возбуждения  ${}^5\text{D}_0 \text{Eu}^{3+}$ , а в статье [27], на которую ссылается автор, хотя и упоминается расположенная около 320 нм полоса возбуждения, связанная с  $\text{Vi}^{3+}$ , ее природа подробно не обсуждается и уровню  ${}^5\text{D}_0$  иона  $\text{Eu}^{3+}$  она не приписывается.

Стр. 19 “Это примечательно, так как  $\text{Nb}^{5+}$  и  $\text{Ta}^{5+}$  демонстрируют почти идентичный химический состав кристаллов в результате их идентичных ионных радиусов”: неясно, как при различных химических элементах может быть “почти идентичный химический состав кристаллов”.

Стр. 22 “потери на этапе механического измельчения компонентов”: непонятно как оксиды металлов ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  и  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ) теряются “на этапе механического измельчения” (они тугоплавки, за исключением  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ , и химически стойки).

Стр. 29 “Значение локального поля, действующего на ионы европия, зависит от класса симметрии матрицы”: неясно, что в данном случае имеется в виду под значением локального поля и классом симметрии матрицы.

Стр. 44 “Дифракция возникает согласно закону Брэгга-Вульфа”: не очень ясно, что имелось в виду.

Стр. 68 “и около 624 нм (второй порядок)”: имеется в виду, что в спектральном приборе происходит наложение порядков дифракции?

Стр. 72: в формуле 4.1 под “p” подразумевается вероятность? Но вероятность безразмерная величина,  $\tau^{-1}$  уместно называть скоростью перехода. Имеется некоторая путаница в терминологии.

4. Также в тексте диссертации имеются некоторые опечатки:

Стр. 20 “склонности  $Ta^{5+}$  искажаться в сторону от центра идеальной октаэдрической координации”: явно должно быть “сдвигаться/смещаться”.

Стр. 71 “со скоростью  $\beta N^{3/2}$ ”: явно должно быть не  $\beta N^{3/2}$ , а  $\beta N^{S/2}$ .

### **Заключение**

Рассматриваемая диссертационная работа выполнена на актуальную тему, содержит в себе новые научные результаты, обоснованность и достоверность результатов не вызывает сомнений. Имеющиеся замечания не умаляют ценности работы.

Считаю, что диссертационная работа Гусева Григория Андреевича «Люминесцентные и структурные свойства тантало-ниобатов гадолиния, активированных  $Eu^{3+}$  и  $Tb^{3+}$ » по своей актуальности, научной новизне, достоверности и практической значимости результатов соответствует требованиям «Положения о присуждении ученых степеней» Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Гусев Григорий Андреевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 — физика конденсированного состояния.

Официальный оппонент:

Кулинкин Алексей Борисович

01.04.07 — физика конденсированного состояния

кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник

лаборатории спектроскопии твердого тела

Федерального государственного бюджетного учреждения науки

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук

194021, Россия, Санкт-Петербург, Политехническая ул., д. 26

Телефон: 8-911-198-48-35

E-mail: [alexey.kulinkin@mail.ioffe.ru](mailto:alexey.kulinkin@mail.ioffe.ru)

19 сентября 2023 года

А.Б. Кулинкин

Подпись Кулинкина А.Б. удостоверяю,

ученый секретарь ФТИ им. А.Ф. Иоффе

к.ф.-м.н.

Патров М.И.