

В диссертационный совет Д 212.229.29
при ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский
политехнический университет Петра Великого»
195251, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 29

ОТЗЫВ

официального оппонента Феофилова Сергея Петровича на диссертацию Ханина Василия Михайловича «Сцинтилляционные процессы в активированных церием керамиках со структурой граната», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Люминесценция примесных редкоземельных ионов в диэлектрических кристаллах, обусловленная дипольно-разрешенными $5d-4f$ -переходами, представляет большой интерес для практических приложений. В частности, иттрий-алюминиевый гранат с примесью церия $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ (YAG:Ce³⁺) известен как люминесцентный материал, обладающий широкой электронной полосой излучения, обусловленной быстрыми (65 ps) разрешенными электродипольными $4f^05d^1-4f^1$ -переходами. YAG:Ce³⁺ привлекает большое внимание, так как этот материал широко используется как сцинтиллятор и как люминофор в светодиодных источниках белого света для преобразования синего излучения в красно-зеленое. В последнее время для улучшения характеристик сцинтилляторов и люминофоров используют мультикомпонентные гранаты, в которых иттрий частично или полностью заменяют гадолинием и/или лютецием, а алюминий - галлием. Это позволяет управлять сцинтилляционными характеристиками материалов и их плотностью. Кристаллическая структура гранатов обладает кубической симметрией, что даёт возможность получать из них прозрачные керамики, которые обладают рядом преимуществ по сравнению с монокристаллами. Исходя из вышесказанного, тема диссертационной работы Ханина В.М., посвященной исследованию сцинтилляционных процессов в активированных церием мультикомпонентных керамиках со структурой граната, представляется весьма *актуальной*.

В первой части работы автор исследовал люминесцентные и термолюминесцентные характеристики YAG:Ce керамик, и легированных хромом и иттербием (Гл. 3). Изучены процессы переноса энергии в этих керамиках и проведены оценки термической глубины залегания, частотного фактора и времени жизни носителей заряда на ловушках. Далее были изучены процессы сенсibilизации излучения Ce³⁺ с помощью ионов Tb³⁺ в матрице (Y,Tb)₃Al₅O₁₂:Ce и сцинтилляционные характеристики (Y,Gd)₃Al₅O₁₂:Ce керамик, а также механизмы захвата носителей заряда ловушками методами термостимулированной

люминесценции и изотермических кривых (Гл. 4). Показано, что частичное замещение ионов Y^{3+} ионами Gd^{3+} или Tb^{3+} в $YAG:Ce$ приводит к значительному увеличению световыхода керамик. Основным механизмом увеличения световыхода заключается в сенсбилизации излучения Ce^{3+} путем $Gd-Ce$ и $Tb-Ce$ переноса энергии. Установлено уменьшение энергетического зазора между $5d^1$ возбужденным уровнем Ce^{3+} и дном зоны проводимости и соответствующее снижение температурного порога термоионизации Ce^{3+} . Разработан новый метод расчета параметров примесных ловушек по взаимосвязи кривых ТСЛ и послесвечения.

Исследованы спектрально-кинетические характеристики и послесвечение мультикомпонентных $Y_3(Al,Ga)_5O_{12}:Ce$ и $Gd_3(Al,Ga)_5O_{12}:Ce$ керамик (Гл. 5). По корреляции послесвечения и термостимулированной люминесценции определены параметры ловушек, связанных с примесями Cr , Yb и Eu в $Gd_3(Ga,Al)_5O_{12}:Ce$ керамиках. Проведен расчет параметров ловушек и разработана модель послесвечения мультикомпонентных гранатов. Модельные кривые послесвечения находятся в соответствии с экспериментальными кривыми. На основе квантово-механических расчетов плотности состояний оболочек ионов, составляющих структуру $Y_3(Ga,Al)_5O_{12}:Ce$ и их проекций была построена диаграмма, демонстрирующая основные суммарные вклады в дно зоны проводимости от s , p и d -орбиталей ионов Y^{3+} , Ga^{3+} , Al^{3+} для $Y_3(Al,Ga)_5O_{12}:Ce$. Установлено, что дно зоны проводимости в $Y_3Al_5O_{12}$ состоит из d -состояний Y^{3+} , а в $Y_3Ga_5O_{12}$ - из $4s$ -состояний Ga^{3+} .

Новизна диссертационной работы определяется получением ряда новых научных результатов, среди которых отметим следующие:

- Изучено влияние следовых примесей хрома и редкоземельных ионов на люминесцентные характеристики и послесвечение мультикомпонентных гранатовых керамик.
- Систематизированы экспериментальные данные термостимулированной люминесценции и определены параметры ловушек, связанных с примесями хрома и иттербия, в мультикомпонентных гранатах. Предложена модель расчета характеристик послесвечения на основе рассчитанных параметров ловушек.
- Подробно изучено влияние замещения ионов иттрия ионами гадолиния и ионов алюминия ионами галлия на сцинтилляционные характеристики мультикомпонентных гранатов.
- Выявлена немонотонная зависимость изменения зонной структуры гранатов при замещении ионов алюминия ионами галлия методами термостимулированной люминесценции. Предложен механизм, объясняющий наблюдаемый эффект.
- Выявлено сходство механизмов заполнения электронных ловушек при фотоионизации церия и облучении рентгеновскими фотонами в керамиках гранатов.

- Выработаны рекомендации по выбору атмосферы отжига и отклонения от теоретической стехиометрической формулы мультикомпонентных керамик гранатов.
- Разработан метод расчета параметров ловушек, связанных с примесями, в сцинтилляционных гранатах на основе взаимосвязи экспериментальных кривых послесвечения и термостимулированной люминесценции.
- Разработан метод разделения точечных дефектов структуры граната на собственные и примесные при помощи сравнения термостимулированной люминесценции образцов с нарушенной теоретической стехиометрической формулой.
- Определены механизмы сенсibilизации излучения церия ионами тербия в иттрий-тербиевых гранатах. Выявлено отсутствие обратного переноса энергии от церия к тербию при комнатной температуре.

Достоверность и обоснованность научных положений рассматриваемой диссертационной работы обусловлены корректным выбором современных методов исследований, и соответствием между полученными экспериментальными результатами и проведенными зонными расчетами. Данные, представленные в диссертационной работе, получены на основе квалифицированно поставленных экспериментов и находятся в соответствии с известными литературными данными. Интерпретация полученных экспериментальных результатов проведена в рамках моделей, признанных широким кругом отечественных и зарубежных исследователей.

Практическая значимость работы заключается в том, что автору удалось определить виды примесей и их оптимальное содержание для улучшения сцинтилляционных характеристик гранатов: увеличения световыхода, уменьшения времени спада и уровня послесвечения. Путем смешивания исходных оксидов высокой чистоты синтезированы мультикомпонентные керамики со структурой граната высокой прозрачности и высокой плотности упаковки. Результаты данной работы могут быть использованы при создании новых керамических сцинтилляторов на основе мультикомпонентных гранатов для радиационных детекторов и при разработке новых люминофоров.

По теме диссертационного исследования было опубликовано 8 работ в журналах из списка ВАК. Результаты диссертационной работы достаточно полно отражены в публикациях и доложены на международных и российских конференциях. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

По содержанию диссертации имеются замечания:

1. В диссертации отсутствует обсуждение роли неупорядоченности твердых растворов в исследуемых процессах:

а. Рассмотрение роли изменения состава твердых растворов в зонной структуре ограничено констатацией изменения ширины запрещенной зоны. Такие проявления беспорядка, как размытие края электронных зон и пространственные вариации ширины запрещенной зоны, связанные с флуктуациями состава, не обсуждаются.

б. Не рассмотрена роль неупорядоченности кристаллической решетки твердых растворов в транспортных свойствах, таких как длина свободного пробега электронов (а также фононов) и эффективность резонансного безызлучательного переноса энергии. Транспортные свойства непосредственно влияют на процессы сцинтилляции.

в. Не обсуждается неоднородное уширение спектров люминесценции Ce^{3+} , существенно возрастающее в неупорядоченных матрицах.

2. Неясно, почему в спектрах люминесценции всех исследованных образцов не наблюдалась двухкомпонентная структура, обусловленная переходами на $4f(^2F_{5/2})$ и $4f(^2F_{7/2})$ уровни Ce^{3+} , расстояние между которыми обычно составляет около 2000 см^{-1} . Эта структура заметна на взятых из литературы Рис.1.6 и Рис.1.7. Связано ли отсутствие структуры с ролью неоднородного уширения (замечание 1в)?

3. Весьма полезным было бы сравнение результатов (ТСЛ, послесвечение), полученных для керамик, с результатами для монокристаллов аналогичного состава (хотя бы для некоторых твердых растворов). Это дало бы возможность связать исследуемые ловушки с собственными свойствами кристаллической решетки или с особенностями решетки зерен керамики (или ролью границ зерен).

4. В главе 4 не учтена проблема фазового распада TbYAG при высоких концентрациях тербия [S. Ganschow, D. Klimm, P. Reiche, R. Uecker, Cryst. Res. Technol. 34 (1999) 615], [H. Sato, V.I. Chani, A. Yoshikawa, Y. Kagamitani, H. Machida, T. Fukuda, J. Crystal Growth 264 (2004) 253].

5. В качестве пожелания: хотелось бы видеть более детальное обсуждение микроструктуры дефектов, играющих роль ловушек и возможности их наблюдения методами оптической и/или ЭПР спектроскопии.

4. Имеется ряд неточностей в тексте диссертации:

Глава 2.2. При описании спектроскопических экспериментов не указано спектральное разрешение установок.

Существование $4f(^2F_{5/2})$ и $4f(^2F_{7/2})$ уровней Ce^{3+} , участвующих в люминесцентных переходах нигде в тексте не упоминается, на схеме уровней Рис. 1.4 они не обозначены; см. также замечание 2.

стр. 46., Рис. 2.4. Неясно с чем связана величина пропускания света образцом в длинноволновой области (80%). Учтено ли отражение на поверхностях?

Вызывают возражения с точки зрения стиля:

стр.9. «спектроскопии *непрерывного действия*»

стр. 16. «ионы металлов и переходных элементов... *в свободном состоянии* могут испускать фотоны» неясно, что имеется в виду под «*свободным состоянием*»

стр.22 «структур кубической *формы*», вероятно, должно быть «*симметрии*»

стр.30. «показали *более иную* картину»

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 рассматриваемая диссертация соответствует пп. 9-14 раздела II «Положения о порядке присуждения ученых степеней» № 842 от 24.09.2013 г. (ред. от 21.04.2016 №335), а её автор Ханин Василий Михайлович заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

27.11.2017

Доктор физико-математических наук,



Феофилов Сергей Петрович

Тел.: (812) 292-71-74

Электронная почта: sergey.feofilov@mail.ioffe.ru

И.о. главного научного сотрудника - заведующего лабораторией Спектроскопии Твердого Тела отделения Физики Твердого Тела,

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

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

194021, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26

Тел.: (812) 297-22-45

Сайт: <http://www.ioffe.ru>

Электронная почта: post@mail.ioffe.ru

Подпись Феофилова С.П. удостоверяю

Ученый секретарь

ФГБУН "Физико-технический институт"

им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук

д. ф.-м. н.




(Шергин А.П.)