

Голові разової спеціалізованої вченої ради
Інституту сцинтиляційних матеріалів
НАН України, доктору фізико-математичних
наук, завідувачу відділу Інституту
сцинтиляційних матеріалів НАН України
Тарасову Володимирі Олексійовичу

ВІДГУК

рецензента, кандидата технічних наук, старшого дослідника, завідувача лабораторії
Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України
Тупіциної Ірини Аркадіївни
на дисертацію Кофанова Дениса Олеговича
**«Отримання сцинтиляційних кристалів рідкісноземельних гранатів із розплаву
у відновлювальному та інертному середовищах»**,
подану до захисту у разову спеціалізовану вчену раду Інституту сцинтиляційних
матеріалів Національної академії наук України на здобуття наукового ступеня
доктора філософії за спеціальністю 132 «Матеріалознавство»
з галузі знань 13 «Механічна інженерія»

Актуальність обраної теми дисертації.

Сцинтиляційні матеріали широко використовуються в багатьох галузях науки і техніки. Останній час особлива увага науковців приділяється розробці методів одержання сцинтиляційних матеріалів та детекторів нового покоління для реконструкції Великого адронного колайдеру і підготовки до запуску High-Luminosity LHC.

Безумовно перспективними детекторами для цього є детектори на основі волокон для реєстрації сцинтиляційного світла і Черенковського випромінювання, а також монокристали великого розміру, які мають важливі для практичного застосування фізичні властивості: мала радіаційна довжина, висока щільність і сцинтиляційна

ефективність, радіаційна і температурна стабільність, та малий час висвічування. Створення ефективних та менш затратних методів одержання об'ємних та профільованих сцинтиляційних кристалів рідкісноземельних гранатів із розплаву у відновлювальному та інертному середовищах є перспективним як для сцинтиляційного матеріалознавства та створення нових сцинтиляторів, так і для потреб медицини, геологорозвідки, систем радіаційної безпеки, сучасних експериментів з фізики високих енергій.

Розробка технологічних засад одержання нових сцинтиляційних матеріалів, що дозволяють масштабувати цільові продукти в багатокілограмовій кількості може позитивно впливати на розвиток промисловості, а також наукоємних виробничих компаній, що спеціалізуються на випуску сцинтиляторів.

Загальна характеристика роботи та отриманих у ній результатів.

Загальний обсяг кваліфікаційної наукової праці, що подана на рецензію, складає 127 сторінок та складається з анотації, вступу, 4 розділів, висновків, списку використаних джерел з 91 найменування, додатків та містить 55 рисунків та 3 таблиці.

У *першому розділі* дисертаційного дослідження наведено огляд літератури, що містить 64 посилання, і в якому описано сучасний стан розробки нових типів детекторів для експериментів фізики високих енергій на прискорювачах, а також особливості та критерії підбору сцинтиляторів, на основі яких ці детектори можуть бути створені.

У *другому розділі* дисертаційного дослідження наведено опис обладнання та методики, за допомогою яких проводились підготовка сировини, вирощування монокристалів, виготовлення експериментальних зразків та характеристика їх оптичних та сцинтиляційних властивостей.

У *третьому розділі* дисертаційного дослідження наведено детальний опис методів вирощування монокристалічних волокон на основі $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) та $Gd_3(Al_xGa_{1-x})_5O_{12}$ (GAGG), їх оптичних й сцинтиляційних властивостей та дефектної

структури.

У *четвертому розділі* дисертаційного дослідження наведено методику вирощування методом Чохральського та результати вивчення впливу технологічних заходів та складу на властивості монокристалів $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (LuAG) та $(\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (LuYAG).

Висновки дисертаційної роботи повністю відповідають поставленій меті дослідження та змісту представлених результатів.

Ступінь обґрунтованості та достовірності результатів, що отримані здобувачем, не викликають сумнівів, оскільки базуються на великому обсязі проведених експериментальних досліджень, виконаних на сучасному рівні з використанням високотехнологічного обладнання. Відомості про *особистий внесок* дисертанта повною мірою наведені в дисертації.

Повнота викладу основних результатів дисертації в опублікованих працях. За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 3 статті та 5 тез доповідей на міжнародній та українській наукових конференціях. За змістом опублікованих наукових праць можна зробити висновок щодо достатньої повноти викладення у них основних положень дисертації. Зміст анотації у повному обсязі відповідає основним положенням дисертації.

Значимість дослідження для науки і практики.

Наукова новизна отриманих результатів ґрунтується на комплексному вивченні технологічних умов отримання кристалів рідкісноземельних гранатів та їх впливу на функціональні параметри сцинтиляторів і полягає у розробці науково-технологічних основ отримання кристалів алюмінатів ітрію та лютецію, активованих церієм, зі структурою гранату, з покращеними сцинтиляційними та оптичними характеристиками, використовуючи методи Чохральського та мікровитягування:

– Показано можливість отримання методом мікровитягування довгих (більше 20 мм) волокон YAG:Ce з довжиною поглинання 38 см завдяки додаванню надлишку 120 ppm Al_2O_3 над стехіометричним складом кристалу YAG . Доведено, що термічна обробка при $1200\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 48 годин покращує довжину поглинання для волокон YAG:Ce , сододованих контрольованою домішкою Mg . Відпалені волокна з вмістом Mg 40 ppm мали довжину поглинання 38,5 см та час загасання 80 нс.

– Отримано кристали LuAG:Ce та LuYAG:Ce із довжиною циліндричної частини до 6 см з використанням тиглів з вольфраму у відновлювальній атмосфері $\text{Ar}+\text{CO}$. Для цього було розроблено пристрій, що дозволяє уникнути використання кристалічного зародку в умовах різного складу та температури плавлення розплавів кристалів твердих розчинів. Пристрій використовує капілярний ефект підйому розплаву і забезпечує надійне кріплення вирощуваного кристалу. Знайдено оптимальну концентрацію активатора при отриманні кристалів LuAG:Ce , яка склала 1% Ce в розплаві. Отримані кристали LuAG:Ce після відпалу на повітрі при температурі $1300\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 48 годин мали світловий вихід 26 500 фотонів/МеВ. Визначено оптимальний склад твердих розчинів LuYAG:Ce , а саме $(\text{Lu}_{0,25}\text{Y}_{0,75})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$. Світловий вихід таких кристалів сягає 28 000 фотонів/МеВ.

Практичне значення отриманих результатів.

Сцинтиляційні кристали, що отримано в рамках виконання дисертаційної роботи, – алюмінати ітрію та лютецію, активовані церієм, зі структурою гранату – є перспективними матеріалами для сучасних сцинтиляційних приладів, а також калориметрів нового покоління для експериментів з фізики високих енергій на колайдері.

Науково-технічні рішення щодо пристрою для затравлення з капіляром, а також метод затравлення з його використанням захищено двома патентами на корисну модель: №145280 «Спосіб вирощування монокристалів» від 25.11.2020 та №145281 «Пристрій для затравлення під час вирощування монокристалів» від 25.11.2020. Вони

можуть бути застосовані при вирощуванні низки тугоплавких монокристалів методом Чохральського.

Безумовно, отримані результати є практично корисними для застосування у скінтіляційній техніці та в подальших наукових дослідженнях.

Дискусійні положення та зауваження до дисертації.

1. В роботі здобувачем розроблено методику вирощування методом Чохральського монокристалів LuAG та LuYAG. Вирощування відбувалось у відновлювальній атмосфері з використанням вольфрамового тиглю. Чи залежали оптичні та скінтіляційні характеристики монокристалів від складу та чистоти відновлювальної атмосфери вирощування? Якщо залежали, то яким чином?

2. В представленій дисертаційній роботі розроблено методику термічної обробки монокристалів алюмінатів ітрію та лютецію: у відновлювальній атмосфері Ar+CO у вольфрамовому тиглі в ростовій установці та у муфельній печі в атмосфері повітря. Які були температурні режими та як вони були визначені у випадку, коли спостерігались найкращі зміни оптичних та скінтіляційних характеристик монокристалів?

3. В п.4.2 були досліджені оптичні властивості кристалів LuYAG після термічної обробки. За яких умов були оброблені зразки монокристалів?

4. В представленій дисертаційній роботі досліджувався вплив неконтрольованих домішок на люмінесцентні характеристики монокристалів алюмінатів ітрію та лютецію. Яким був домішковий склад сировини, що застосовувалась для вирощування кристалів? Якою була концентрація домішок, що значно впливають на характеристики монокристалів, що досліджувались?

5. Яким чином було доведено, що смуга випромінювання біля 800 нм (рис. 4.8б, крива 4) і відповідна смуга збудження при 250 нм пов'язані з комплексом із переносом заряду $Fe^{3+}-O^{2-}$, що спостерігається внаслідок окиснення Fe^{2+} до Fe^{3+} під час відпалу на повітрі? В роботі, на яку посилається здобувач, досліджувалась смуга випромінювання 0,5 еВ (2,5 мкм) в InP. Спектр збудження цієї люмінесценції, пов'язаної з

випромінюванням Fe^{3+} , має характерну тонку структуру при 1,13 еВ (1,1 мкм), яка належить до процесу перенесення заряду типу: $\text{Fe}^{3+} + h\nu(1,13 \text{ eV}) \rightarrow [\text{Fe}^{2+}, \text{зв'язана дірка}]$.

6. Як можна пояснити висновки з даних рисунку 4.8, що «смуга випромінювання 550 нм спричинена домішкою іонів Ce^{3+} , оскільки вона збуджується в межах двох смуг з максимумами у 350 нм у 445 нм». З рисунку видно, що спектр збудження люмінесценції 550 нм має максимуми при 245 нм, 350 нм та 450 нм, перші 2 найбільш інтенсивні.

«Смуга випромінювання 680 нм, збуджена в смугі з максимумом у 243 нм є подібною до тієї, що спостерігається в невідпалених кристалах $\text{YAG}:\text{C}$ та $\text{YAG}:\text{Ce}, \text{C}$ ». З рисунку видно, що спектр збудження люмінесценції 680 нм має максимуми при 245 нм, 350 нм та 450 нм, перші 2 найбільш інтенсивні.

«Ще одна смуга люмінесценції при 620 нм, що збуджується при 325 нм, можливо, пов'язана з люмінесценцією карбонвмісних дефектів». Чому смугу 620 нм збуджували світлом з довжиною хвилі 325 нм, хоча зі спектру збудження цієї смуги видно, що інтенсивність люмінесценції на порядок вища при збудженні ~ 260 нм?

При збудженні 235 нм, 243 нм та 370 нм спектри люмінесценції майже співпадають та мають найбільш інтенсивну смугу ~ 400 нм. З чим пов'язана ця люмінесценція?

7. В роботі наявна певна кількість недоліків в оформленні та одруківок, наприклад, на титульному листі не вказано «галузь знань – 13 Механічна інженерія», в анотації «спеціальністю 102 «Матеріалознавство»», в роботі два рисунки з номером 2.3, не всі скорочення наведені в переліку умовних скорочень (наприклад, «ПЗЗ», «ФЛ» тощо), на рис. 3.11 наведено «Криві загасання люмінесценції волокон на основі YAG », а названо «Криві загасання волокон на основі YAG ».

Однак, поставлені питання та зазначені недоліки не впливають на загальне позитивне враження від роботи, яка є завершеним науковим дослідженням та виконана на високому науковому рівні. Представлені в дисертаційній роботі результати важливі

для розвитку матеріалознавства, зокрема, в галузі вирощування нових сцинтиляційних матеріалів з керованими функціональними параметрами для сучасних детекторів різних галузей науки та техніки.

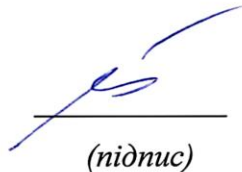
Відсутність порушень академічної доброчесності.

У дисертації та наукових публікаціях Кофанова Дениса Олеговича відсутні порушення академічної доброчесності.

Загальний висновок та оцінка дисертації.

Вважаю, що за актуальністю, новизною, рівнем і достовірністю отриманих наукових результатів дисертація Кофанова Дениса Олеговича «Отримання сцинтиляційних кристалів рідкісноземельних гранатів із розплаву у відновлювальному та інертному середовищах» повністю відповідає всім вимогам «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 12 січня 2022 р. № 44, а її автор, Кофанов Денис Олегович, безумовно заслуговує присудження наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 132 Матеріалознавство в галузі знань 13 Механічна інженерія.

Рецензент:



(підпис)

Ірина ТУПІЦИНА

Підпис засвідчую:

Учений секретар



Юрій ДАЦЬКО