

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

Завідувачки відділу технологій високих тисків, функціональних керамічних композитів і дисперсних надтвердих матеріалів Інституту надтвердих матеріалів ім. В. Н. Бакуля НАН України, академікині НАН України, докторки технічних наук, професорки

Пріхні Тетяни Олексіївни

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

Дисертаційна робота Кофанова Дениса Олеговича присвячена вирішенню актуальної науково-технічної, пов'язаної з розробкою технологій виготовлення монокристалічних волокон для детекторів нового покоління з кращим часовим та просторовим розділенням, а саме для гранулярних детекторів калориметрів, що використовуються у фізиці високих енергій для реєстрації Черенковського випромінювання і сцинтиляційного світла. Для ефективної роботи таких детекторів волокна повинні мати необхідний комплекс властивостей, а саме: короткий час загасання люмінесценції, велику довжину поглинання люмінесцентного світла (більшою за 20 см), високу радіаційною стійкістю та високу часову і просторову роздільну здатність. З цією метою автором було досліджено процеси вирощування монокристалів і монокристалічних волокон з найбільш перспективних для даних застосувань сполук і розчинів на їх основі: $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG), $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ (YAG:Ce), $Y_3Al_5O_{12}:Ce,Mg$ (YAG:Ce,Mg), $Gd_3(Al_xGa_{1-x})_5O_{12}$ (GAGG), $(Lu_xY_{1-x})_3Al_5O_{12}$ (LuAG), $(Lu_xY_{1-x})_3Al_5O_{12}:Ce$ (LuYAG:Ce). Робота також була спрямована на здешевлення процесу вирощування кристалів за рахунок використання більш низьковартісних, у порівнянні з іридієвими, вольфрамових тиглів, а також на розробку методу затравлення з використанням пристрою з капіляром, що дозволяє вирощувати монокристали без використання монокристалічної затравки. Розробка Кофановим Д.О. нових типів змішаних кристалів, а також дослідження їх властивостей, оптимізація та здешевлення технології їх отримання має велике практичне значення оскільки дані волокна є перспективними для використання у детекторах фізики високих енергій і медицині. Крім цього, одержані автором нові фундаментальні знання та встановлені закономірності сприятимуть подальшому розвитку галузей промисловості, пов'язаних з вирощуванням і застосуванням монокристалів.

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, трьох додатків та містить 55 рисунків та 3 таблиці.

У першому розділі дисертаційної роботи наведено огляд літературних джерел, на основі яких показано сучасний стан досліджень у областях пов'язаних з розробкою нових типів детекторів для фізики високих енергій а також з розробкою сцинтиляційних матеріалів з модифікованою зонною структурою.

У другому розділі дисертаційної роботи описані експериментальні процедури підготовки сировини, особливості конструкцій ростових вузлів, методів контролю за вирощуванням, післяростової обробки кристалів для обох методів вирощування - мікро витягування та Чохральського. Також у розділі описані методи дослідження їх сцинтиляційних та оптичних властивостей.

Третій розділ дисертаційної роботи присвячений методиці отримання сцинтиляційних волокон на основі $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) та $Gd_3(Al_xGa_{1-x})_5O_{12}$ (GAGG) методом мікровитягування, а також дослідженню впливу умов вирощування та дефектної структури кристалів на їх оптичні та сцинтиляційні властивості.

У четвертому розділі дисертаційної роботи описуються методика отримання об'ємних кристалів $Lu_3Al_5O_{12}$ (LuAG) та $(Lu_xY_{1-x})_3Al_5O_{12}$ (LuYAG) методом Чохральського а також залежність їх оптичних та сцинтиляційних властивостей від складу та концентрації в них добавок.

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

Значимість дослідження для науки і практики

Наукова новизна отриманих результатів ґрунтується на комплексному дослідженні технологічних умов вирощування кристалів рідкісноземельних гранатів та впливу їх складу на сцинтиляційні та оптичні властивості. Вона полягає у розробці технології отримання змішаних кристалів з модифікованою

зонною структурою за здешевленою методикою з використанням вольфрамових тиглів:

- Автором вперше показана можливість отримання методом мікро витягування довгих (більше 20 мм) волокон YAG:Ce з довжиною поглинання 38 см завдяки додаванню надлишку 120 ppm Al₂O₃ над стехіометричним складом кристалу YAG. Також встановлено, що термічна обробка при 1200 °C протягом 48 годин покращує довжину поглинання для волокон YAG:Ce, содопованих Mg. Зокрема, відпалені волокна з 40 ppm Mg мали довжину поглинання 38,5 см та час загасання 80 нс.

- Розроблено пристрій, що дозволяє уникнути використання кристалічного зародку, і який з успіхом можна застосовувати для вирощування кристалів з розплавів різного хімічного складу та для кристалізації сполук, що мають різні температури плавлення. Пристрій використовує капілярний ефект підйому розплаву і забезпечує надійне кріплення вирощуваного кристалу.

- Отримані кристали LuAG:Ce та LuYAG:Ce із довжиною циліндричної частини до 6 см та діаметром 18 мм з вольфрамових тиглів у відновлювальній атмосфері Ar+CO. Знайдено оптимальну концентрація активатора Ce в розплаві при отриманні кристалів LuAG:Ce, яка склала 1% Ce. Отримані кристали LuAG:Ce після відпалу на повітрі при температурі 1300 °C протягом 48 годин мали світловий вихід 26500 фотонів/MeV. Світловий вихід отриманих кристалів (Lu_{0,25}Y_{0,75})₃Al₅O₁₂:Ce оптимізованого складу відпалених на повітрі при температурі 1300 °C протягом 48 годин сягає 28 000 фотонів/MeV.

Практичне значення отриманих результатів

Розроблена технологія вирощування змішаних кристалів LuYAG:Ce, що дозволяє за рахунок зміни їх складу управляти густиною монокристалів та зміщувати максимуми їх люмінесценції. Одержані характеристики для змішаних LuYAG:Ce кристалів роблять їх надзвичайно перспективними для

використання у якості сцинтиляційного матеріалу у фізиці високих енергій та медицині.

Науково-технічні рішення пов'язані з конструкцією та використанням пристрою для затравлення з капіляром 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. Цей пристрій може бути використаний при вирощуванні монокристалів методами Чохральського та Кіропулоса замість монокристалічних затравок будь якого складу.

Одержані фундаментальні та прикладні результати, розроблені методи та технології можуть з успіхом застосовуватись і при вирощуванні інших типів монокристалів, а також можуть увійти до циклу лекцій, підручників і довідників.

Дискусійні положення та зауваження до дисертації

1. У Вступі до дисертаційної роботи автор відмічає важливість досягнення певного комплексу характеристик волокон та кристалів для успішного застосування у детекторах (час загасання люмінесценції, довжину поглинання люмінесцентного світла, часову і просторову роздільну здатність, радіаційну стійкість), але у загальних висновках до дисертаційної роботи у багатьох випадках увага концентрується лише на зміні одного з показників, хоча в дисертації досліджується цілий ряд характеристик одержаних волокон чи кристалів. Наприклад, мало б сенс, коли робиться висновок про зміну світлового виходу в залежності від концентрації активатора, додати ще й інформацію про зміну часу згасання та роздільної здатності і т.п.
2. У Главі 3 автор досліджує вплив концентрації надлишку алюмінію на кристалізацію YAG:Ce. З результатів, наведених на Рис. 3.6 випливає, що найбільша довжина поглинання в прозорій частині волокон спостерігалась при надлишку алюмінію 200 ppm, але при проведенні

вирощування при удвічі більшою початковою кількістю розплаву YAG:Ce в тиглі та більшим вертикальним тепловим градієнтом на фронті кристалізації оптимальна кількість надлишкового алюмінію становила лише 125 ppm (рис. 3.10). Цікаво було б пояснити механізм цього явища.

3. З результатів, наведених у таблиці 4.1, випливає, що відпал кристалів з одного боку істотно покращує світловий вихід, а з іншого веде до деякого зменшення енергетичного розділення. За рахунок чого зменшується енергетичне розділення в результаті відпалу кристалів LuAG? Чи спостерігається дана закономірність при відпалі всіх кристалів і для всіх енергій збудження? Чи є збільшення світлового виходу і зменшення енергетичного розділення взаємно пов'язаними процесами?
4. В дисертаційній роботі не наводиться інформація про те чи змінюється і як склад кристалів та концентрація в них добавок по їх довжині і в залежності від відстані від центру до бічної поверхні, тобто по площі поперечного перерізу.
5. Потребувало б більш детального пояснення, яким чином експериментально здійснювався «геометричний відбір одного домінуючого зародку» при використанні капілярного зародкоутворення?
6. На стор. 107 зазначається, що найбільший світловий вихід у 27700 фотонів/MeV зареєстровано в $(Lu_{0,25}Y_{0,75})_3Al_5O_{12}:Ce$, однак далі стверджується, що «енергетичне розділення після відпалу досягло 10%, подібно до значень, зареєстрованих у гранатах, вирощених традиційним способом в Ir-тиглях [90]». Чи достатньо такого розділення для ефективної роботи сенсора?
7. На титульному листі не вказано «галузь знань – 13 Механічна інженерія».
8. На стор. 83 має бути посилання Рис. 3.15, а не на рис. 3.14.

Однак вказані зауваження не впливають на загальну позитивну оцінку роботи. Дисертаційна робота актуальна, виконана на високому науковому рівні, завдання та мета роботи чітко сформульовані та досягнуті. Одержані вагомі результати, що сприятимуть подальшому розвитку матеріалознавства сцинтиляційних матеріалів, зокрема напрямку вирощування кристалів з твердорозчинним заміщенням.

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, заслуговує присудження наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 132 Матеріалознавство в галузі знань 13 Механічна інженерія.

Опонент:

Підпис засвідчую:

Учений секретар:



Тетяна ПРИХНА

Володимир СМОКВИНА