

ОТЗЫВ

официального оппонента, доктора физико-математических наук Лосева Валерия Федоровича на диссертационную работу Гэ Гуанхуэя «**Люминесценция и деградация кристаллов фторида лития с примесями металлов**», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – физика конденсированного состояния.

Диссертационная работа Гэ Гуанхуэя посвящена изучению влияния валентности активатора (металлы W, Ti, Fe) с соактиваторами в виде ионов кислорода на структуру центров люминесценции, процессы, вызывающие люминесценцию, передачу энергии центрам свечения в кристаллах фторида лития и определению оптимальных эксплуатационных характеристик фосфоров в поле радиации.

Актуальность состоит в том, что кристаллы LiF с примесями металлов являются сцинтилляторами. Однако нет всестороннего исследования ни структуры центров свечения в этих материалах, ни влияния примесей разной валентности на эту структуру, а также изменений радиационных эффектов в матрице кристалла при облучении ионизирующими излучениями. В то же время именно эти сведения определяют способы совершенствования сцинтиллятора, например, путем изменения спектрально-кинетических характеристик сцинтилляционных импульсов, светового выхода и других рабочих характеристик детектора ионизирующих излучений, а также оптимальные условия его эксплуатации.

Методология (концептуальное изложение целей, задач, содержания и методов исследования) исследований обоснована: цели и задачи сформулированы четко и понятно, экспериментальные методы изучения соответствуют целям и позволяют в полной мере и высоким качеством решить поставленные задачи. Эти исследования основаны на применении современных спектральных люминесцентных и опико-абсорбционных приборов, в том числе уникальных импульсных с временным разрешением.

Новизна. Впервые подробно изучены спектрально-кинетические характеристики люминесценции кристаллов LiF-WO₃, LiF-Fe₂O₃, LiF-TiO₂ при фото- и катодо-возбуждениях. Доказано, что во всех кристаллах существует 2 типа центров люминесценции: (O²⁻-Va⁺) и (O²⁻-Me), установлено электронное строение поглощательного и излучательного состояний этих центров и предложены атомные конфигурации.

В широком температурном диапазоне 20...300 К изучены закономерности накопления радиационных дефектов в кристаллах LiF с примесями оксидов металлов и сделан анализ механизмов влияния примесей на процессы накопления при разных температурах из интервала 20..300 К.

Выявлено 2 вида процессов передачи энергии электронных возбуждений от матрицы (LiF) центру свечения – быстрый и медленный, обусловленные движением зонных и термализованных электронов.

Изучена кинетика изменения катодолюминесценции (дозовая зависимость) и сделан анализ полученных зависимостей. Показано, что

нарастание катодолюминесценции до доз облучения электронами 10^3 - 10^4 Гр связано с преобразованием дорадиационной дефектности.

Значимость. Представленные исследования углубляют знания о процессах вызывающих и сопровождающих люминесценцию кристаллов фторида лития с примесями многовалентных металлов.

Результаты исследований развивают представления о структуре центров люминесценции в изученных системах и характере ее преобразования при изменении валентности примесного металла (главный научный результат).

Главный практический результат состоит в том, что установлены способы стабилизации катодолюминесценции (предварительное облучение малыми дозами) и определен оптимальный температурный диапазон работы сцинтилляционного датчика - 175...225 К

Апробация. Основные результаты исследований докладывались и обсуждались на 5 международных конференциях и опубликованы в 4 статьях, индексируемых в зарубежных базах данных (Scopus) и 2 сборниках трудов научных конференций. Все положения, выносимые на защиту, достаточно полно опубликованы. Автореферат полностью отражает содержание диссертации и опубликованных работ.

Степень обоснованности результатов исследований. Достоверность полученных результатов определяется методической обоснованностью исследований. Использован широкий набор современных взаимодополняющих спектральных методов, позволяющих изучать люминесценцию в диапазоне температур 80...300 К.. Для интерпретации экспериментальных данных использованы адекватные общепринятые физические модели. Точность результатов определялась путем многократных измерений. Использовано корректное сравнение с опубликованными результатами других авторов. Все вышесказанное говорит об обоснованности и достоверности выдвигаемых в диссертационной работе Гэ Гуанхуэя научных положений.

Защищаемые положения. В защищаемых положениях сформулированы наиболее важные результаты исследований. Анализ говорит об их полной обоснованности.

1. В кристаллах LiF примеси Fe, Ti, W создают два типа кислородных центров люминесценции в виде расположенных в соседних узлах пар ионов $O^{2-}-V_a^+$ и $O^{2-}-Me$, которым соответствуют две полосы люминесценции 3,1 эВ и 2,6 эВ.

Положение обосновано тем, что полосы 3,1 эВ и 2,6 эВ выделены из разных видов измерений (спектры фото- и катодолюминесценции, кинетические кривые затухания свечения) и получены при разных температурах в кристаллах с разными примесями металлов. Для разложения суммарных спектров на гауссовы составляющие использовался объективный метод Аленцева-Фока, программа Origin. Сравнительный тщательный анализ полученных из разных измерений результатов исследований спектров люминесценции с результатами исследований других авторов позволили приписать полосы центрам $O^{2-}-V_a^+$ и $O^{2-}-Me$.

2. В кристаллах LiF центры O^{2-} -Me (Fe, Ti, W) создаются в области 4,0...6,2 эВ полосы поглощения с близкими параметрами, количество которых определяется валентностью металла, то есть количеством компенсирующих заряд ионов металла O^{2-} .

Доказывается приведенными в главе 3 результатами измерений спектров возбуждения люминесценции при разных температурах и разных областях мониторинга (полосах 3,1 эВ и 2, 6 эВ) в кристаллах с примесями металлов разной валентности, тщательным анализом результатов исследований и использованием наиболее достоверных способов разложения суммарных полос на гауссовы составляющие.

3. При электронном возбуждении кристаллов LiF-Me (Ti, W) кинетика ИКЛ O^{2-} - V_a^+ и O^{2-} -Me центров содержит две стадии затухания и две стадии разгорания, обусловленные двумя механизмами передачи энергии электронных возбуждений центрам люминесценции.

Положение обосновано. Разделение стадий разгорания и затухания сделано корректно. Анализ механизмов возбуждения соответствует современным представлениям о процессах передачи энергии центрам свечения в кристаллофосфорах при возбуждении ионизирующими излучениями.

4. Быстрая стадия накопления всех типов электронных ЦО в изученных кристаллах LiF-Me при облучении электронами обусловлена увеличением вероятности выживания первичных пар френкелевских дефектов

Положение доказано изучением дозовых зависимостей накопления центров окраски в кристаллах LiF-W. Установлено, что кинетики накопления всех типов центров окраски состоят из быстрой (нелинейной) и медленной (линейной) стадий при температурах 20 – 300 К. Медленная стадия насыщается для всех центров при одинаковой дозе. То есть накопление центров окраски связано с процессами генерации первичных дефектов

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения (общая характеристика работы), пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы из 118 наименований. Работа содержит 139 страниц текста, 108 рисунков, 8 таблиц. Объем диссертации достаточен, структура и содержание продуманы и обладают внутренним единством.

Содержание диссертации.

Во введении сформулированы цели и задачи диссертации, кратко представлена актуальность исследований, степень разработанности темы, показана научная и практическая значимость результатов работы, основные защищаемые положения, новизна исследований, сформулированы задачи и определена методология исследований для достижения цели

В первой главе диссертации представлен обширный обзор литературных источников по теме диссертации. Приведенные сведения о кристаллофосфорах, в том числе, сцинтилляционных материалах, позволили автору не только представить состояние исследований по теме диссертации, но и сделать хороший анализ собственных результатов исследований. В

целом, обзор производит впечатление строгого и последовательного изложения и говорит о достаточно высоком уровне подготовки диссертанта.

Во второй главе, посвященной методическим вопросам проводимых исследований, описана аппаратура для изучения люминесцентных и оптико-абсорбционных характеристик кристаллов. Приведены основные сведения об исследуемых структурах. Описаны условия проведения оптических экспериментов и методы обработки результатов измерений. Обращает внимание оригинальный метод измерения спектров поглощения в криостате с помощью оптоволоконных спектрометров.

В третьей главе приведены результаты исследований спектральных и спектрально-кинетических характеристик фотолюминесценции LiF:WO_3 , LiF:TiO_2 . Установлено, что в LiF, содержащих примеси многовалентных металлов фотовозбуждение в области 4,0...6,0 эВ приводит к появлению двух полос фотолюминесценции с максимумами при 3,1 эВ и 2,6 эВ во всех кристаллах. Убедительно показано, что количество низкоэнергетических полос возбуждения люминесценции (поглощение центрами) определяется валентностью внедренного металла.

Эти результаты позволили автору установить структуру двух типов центров свечения в изученных системах, обосновать механизм возникновения люминесценции этих центров и представить его в виде энергетической диаграммы переходов, приведенной для кристалла LiF-WO_3 . В основе возникновения люминесценции лежат процессы переноса заряда между ионами кислорода и вакансией или ионами кислорода и ионами металла. Излучение происходит в результате переходов в ионах кислорода входящих в состав двух типов центров.

Четвертая глава содержит результаты исследования катодолюминесценции (КЛ) и импульсной катодолюминесценции (ИКЛ) кристаллов LiF-WO_3 , LiF-TiO_2 при возбуждении наносекундными импульсами ускоренных электронов. Автор установил:

- спектры КЛ и ИКЛ в LiF-WO_3 , LiF-TiO_2 подобны спектрам ФЛ и могут быть представлены суммой двух полос с максимумами при 3,1 и 2,6 эВ

- кинетика затухания ИКЛ в LiF-WO_3 , LiF-TiO_2 содержит при 300 К три компонента: два затухания (быстрый и медленный) и один разгорания. Изучены температурные зависимости параметров ИКЛ.

- показано, что существует 2 механизма передачи энергии центрам сечения – быстрый и медленный как $\text{O}_2^-V_a$ -центрам так и O_2^-Me -центрам; быстрый обусловлен захватом зонных электронов, а медленный термализованных. После их локализации на возбужденных уровнях вакансии (для $\text{O}_2^-V_a$ -центра) или металла (для O_2^-Me -центра) происходит рекомбинация с локализованными на p-орбиталях O_2^- иона дырками.

- при облучении электронами в кристаллах накапливаются такие же центры окраски, как и в чистых кристаллах LiF, но на соотношение разных центров и эффективность их накопления примесь очень сильно влияет.

- кинетики (дозовые зависимости) изменения интенсивности КЛ кристаллов LiF-WO_3 состоят из двух стадий (нарастания и уменьшения), которые связаны с

преобразование дорадиационной дефектности (малые дозы) и накопление центров окраски (большие дозы). Эта зависимость характеризует закономерности деградации люминесценции кристалла LiF-WO_3 в поле радиации.

В пятой главе представлены результаты исследования процессов накопления центров окраски (ЦО), которые могут влиять на изменение сцинтилляционных свойств кристаллов LiF-WO_3 , LiF-TiO_2 в температурном диапазоне 20...300 К. Показано, что кинетика накопления (дозовая зависимость) на быстрой стадии связана с примесями и дает значительный вклад в количество накапливаемых центров и заканчивается при дозах 10^4 Гр для всех типов ЦО при всех температурах. Эта стадия определяется эффективностью выживания первичных дефектов (V_k при $T < 125$ К и N при $T > 150$ К).

Установлен Оптимальный температурный интервал эксплуатации сцинтилляторов LiF-WO_3 - 175...225 К

В заключении диссертации сделано обобщение результатов выполненных исследований, выделены и изложены с краткой аргументацией основные выводы по работе. Выводы обоснованы и содержат краткие сведения обо всех изученных процессах в кристаллах фторида лития с примесями металлов.

В целом диссертация производит хорошее впечатление, но не лишена недостатков.

Замечания по диссертационной работе

1. Слишком велика доля обзора литературы в диссертации
2. На стр. 74 сказано «Спектры фотолюминесценции кристаллов LiF-TiO_2 при 20 К подобны спектрам, измеренным при 300 К и 80 К. и далее по тесту ...». Известно, что параметры полос могут сильно изменяться при изменении температуры. Не понятно по какой причине этого не наблюдается в изученных
3. Не очень понятно каким образом производилось выделение стадии разгорания катодолуминесценции (стр. 102, рис. 73...78). Разбиение кинетики на 2 компонента на рисунках требует объяснения однозначности такого толкования, так как можно предложить и другие варианты разбиения измеренной кинетики.
4. Не объяснено, - чем вызван интерес при исследованиях кинетики ИКЛ к диапазону температур 200-300К.
5. Стр. 103. Подробные исследования ИКЛ LiF-TiO_2 в температурном диапазоне 200...300 К показали, что интенсивность люминесценции медленного компонента затухания ИКЛ в кристалле LiF-TiO_2 растет в температурном диапазоне 200 – 300 К (рисунок 79). В скобках д. б. рисунок 81.
6. На рисунке 5 речь идет о зависимостях параметров разгорания, а подпись по ординате указано - Время затухания

Замечания не снижают общей положительной оценки работы. Из проведенного анализа следует, что диссертация Гэ Гуанхуэя, представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой содержится

решение задач, имеющих существенное значение для физики конденсированного состояния.

Соответствие диссертации критериям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней.

Название и содержание диссертации соответствуют научной специальности 1.3.8 – физика конденсированного состояния. Основные результаты диссертации опубликованы в российских и международных научных журналах, доложены на международных научных конференциях. Автореферат правильно передает содержание диссертации.

По содержанию, объему, новизне, научной и практической значимости полученных в работе результатов диссертация отвечает требованиям пункта 2.1 «Порядка присуждения ученых степеней в Национальном исследовательском Томском политехническом университете», предъявляемым к кандидатским диссертациям, а автор работы Гэ Гуанхуэй, безусловно, **заслуживает присуждения** искомой ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – физика конденсированного состояния.

Даю свое согласие на обработку персональных данных, связанных с предоставлением отзыва на автореферат диссертации Гэ Гуанхуэй.

Официальный оппонент, доктор физико-математических наук по специальности 01.04.05 - Оптика, профессор, главный научный сотрудник лаборатории газовых лазеров Института сильноточной электроники СО РАН, losev@ogl.hcei.tsc.ru

В.Ф. Лосев

29.11.2023

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт сильноточной электроники Сибирского отделения Российской академии наук (ИСЭ СО РАН)
634055, г. Томск, просп. Академический, д. 2/3.
для телеграмм: Томск-55, Разряд
тел. (3822) 491-544, факс (3822) 492-410
e-mail: contact@hcei.tsc.ru
<http://www.hcei.tsc.ru>

Подпись В.Ф. Лосева удостоверяю:

Учёный секретарь ИСЭ СО РАН,
кандидат технических наук

О.В. Крысина

29.11.2023