

ОТЗЫВ

официального оппонента доктора физико-математических наук, профессора Михайлова Михаила Михайловича 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.

В диссертации Гэ Гуанхуэя рассмотрены результаты исследований структуры центров люминесценции в кристаллах $\text{LiF}-\text{W}$, $\text{LiF}-\text{Ti}$, $\text{LiF}-\text{Fe}$, закономерности и механизмы возбуждения свечения, а также процессы, вызывающие деградацию люминесцентных свойств изученных материалов в поле радиации.

Актуальность

Для синтеза материалов с новыми физико-химическими и эксплуатационными свойствами часто используют легирование чистого материала примесями. Это приводит к созданию в исходной матрице дефектной структуры, которая и определяет конечный результат. Чтобы сделать этот способ максимально направленным на достижение заданных свойств материала требуется знать каким образом тот или иной активатор может влиять на эти свойства. При этом примеси могут изменять и на другие важные характеристики материала, например, в сцинтилляторах примеси могут изменить его радиационную стойкость, то есть эксплуатационные характеристики детектора ионизирующих излучений. Поэтому для применения LiF в качестве эффективного сцинтиллятора требуется проведение исследование, представленных в диссертации.

Методология. Для достижения поставленных целей и решения сформулированных задач выбрана достаточно оптимальная методология, которая включает использование современного промышленного спектрального оборудования, а также уникальных импульсных спектрометров, которые лучше всего подходят для изучения сцинтилляционных эффектов в материалах.

Новизна. Все представленные в диссертации результаты обладают явными признаками новизны.

Впервые всесторонне изучены спектрально-кинетические характеристики фотолюминесценции и катодолюминесценции при одинаковых условиях возбуждения кристаллов $\text{LiF}-\text{WO}_3$, $\text{LiF}-\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{LiF}-\text{TiO}_2$.

Впервые обоснована структура и электронное строение центров свечения в этих кристаллах.

Обнаружены и изучены 2 вида процессов передачи энергии центрам свечения

Впервые в широком температурном диапазоне 20...300 К изучены закономерности накопления радиационных дефектов в кристаллах LiF

- впервые выполнен подробный анализ закономерностей деградации люминесцентных свойств кристаллов LiF-WO_3 , LiF-TiO_2 .

Значимость. Результаты исследований:

- развивают представления о структуре центров люминесценции в изученных системах при введении многоэлементных металлов в качестве основной примеси и кислорода в качестве соактиватора для компенсации избыточного заряда металла;
- углубляют знания о процессах, вызывающих и сопровождающих люминесценцию (радиационные эффекты) кристаллов фторида лития с примесями многовалентных металлов;
- создают предпосылки для обоснованного направленного совершенствования детекторов ионизирующих излучений и оптимизации условий их эксплуатации.

Наиболее значимые результаты сформулированы в виде защищаемых положений.

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

Достоверность полученных результатов работы и выводов обеспечивается корректностью поставленных задач, использованием различных современных методов измерений люминесцентных и оптико-абсорбционных характеристик кристаллов при проведении экспериментов, тщательной и обоснованной обработкой результатов измерений, согласованностью результатов измерений, полученных разными способами в представленной работе и с известными результатами других авторов.

Защищаемые положения. Все защищаемые положения в полной мере обоснованы.

1. В кристаллах LiF примеси Fe , Ti , W создают два типа кислородных центров люминесценции в виде расположенных в соседних узлах пар ионов $\text{O}^{2-}\text{-V}_a^+$ и $\text{O}^{2-}\text{-Me}$, которым соответствуют полосы люминесценции при 3,1 эВ и 2,6 эВ. Обоснованность положения состоит в том, что обе полосы получены из измерений спектров люминесценции всех кристаллов LiF с примесями Fe , Ti , W при различных способах возбуждения и при различной температуре, а также из кривых затухания свечения. Корректное сравнение с результатами исследований других авторов и всесторонний анализ убедительно позволили приписать эти полосы центрам $\text{O}^{2-}\text{-V}_a^+$ и $\text{O}^{2-}\text{-Me}$.

2. В кристаллах LiF центры $\text{O}^{2-}\text{-Me}$ (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-} .

Положение доказано тем, что во всех кристаллах $\text{LiF-(Ti, W, Fe, O}_2)$ есть одинаковые полосы, которые присутствуют в них при различной температуре

и мониторинге в разных полосах люминесценции (3,1 эВ и 2, 6 эВ ,глава 3), а также достоверностью разложения суммарных полос на элементарные составляющие и всесторонним анализом результатов исследований.

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 доказано корректным разделением кинетики ИКЛ на два компонента (разгорание и затухание). Изложенные в работе механизмы возбуждения ИКЛ соответствуют современным представлениям о процессах передачи энергии центрам свечения в кристаллофосфорах.

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 обосновано представленными результатами измерения дозовых зависимостей накопления центров окраски в LiF-W и обоснованным разделением на быструю и медленную составляющие. Поскольку медленная стадия насыщается для всех типов центров при одинаковой дозе и отсутствует в чистых кристаллах фторида лития, то логичным является предположение о том, что 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. Изложение экспериментального материала обладают внутренним единством.

Содержание диссертации.

Во введении сформулированы цели и задачи диссертации, актуальность, и степень разработанности темы, научная и практическая значимость результатов исследований, защищаемые положения, новизна и методология исследований.

Первая глава содержит основные сведения о кристаллофосфорах, люминесценции и механизмах ее возбуждения, сцинтилляционных материалах, радиационных эффектах в кристаллах фторида лития. Подробный обзор литературных источников позволил автору представить в полном объеме состояние исследований по теме диссертации и указывает на высоком уровне подготовки диссертанта.

Во второй главе описаны методики, применяемые автором диссертации, приведены сведения об исследуемых структурах, условиях проведения экспериментов.

В третьей главе описаны экспериментальные результаты исследований фотолюминесценции (ФЛ) кристаллов LiF:WO₃, LiF:TiO₂. Автору удалось выделить из суммарного спектра две полосы ФЛ с максимумами при 3,1 эВ и 2, 6 эВ и доказать их присутствие во всех кристаллах. Убедительно показано, что поглощение в области 4,0 - 6,4 эВ обусловлено центрами $O^{2-}-V_a^+$ и O^{2-} -Me.

При этом количество низкоэнергетических полос поглощения определяется валентностью внедренного металла. Предложена структура двух типов центров свечения и их электронное строение.

Четвертая глава посвящена описанию и анализу результатов исследования люминесценции кристаллов LiF-WO_3 , LiF-TiO_2 при импульсном электронном возбуждении (КЛ и ИКЛ). Установлено, что, как и при ФЛ, спектры КЛ и ИКЛ состоят из полос при 3,1эВ и 2,6 эВ. Изучены температурные зависимости параметров ИКЛ. Из исследований кинетики ИКЛ выявлены 2 механизма возбуждения катодолюминесценции: быстрый и медленный, которые обусловлены захватом центром свечения зонных и термализованных электронов.

В пятой главе описаны результаты исследования процессов накопления центров окраски (ЦО) в кристаллах LiF-WO_3 , LiF-TiO_2 и их влияние на деградацию люминесцентных свойств изученных кристаллов. Показано, быстрая стадия накопления связана с примесями и заканчивается при дозах 10^4 Гр, как для простых, так и для сложных ЦО, то есть связана с эффективностью выживания первичных дефектов V_k - и Н-центров. Определен оптимальный температурный интервал эксплуатации сцинтилляторов LiF-WO_3 в диапазоне 175 - 225 К

В заключении диссертации сделано обобщение результатов исследований, изложены основные выводы по работе.

Замечания:

1. В некоторых разделах оригинальная часть описана слишком кратко, например, в разделе «4.3.3. Затухание ИКЛ». Желательно было бы более подробно обсудить процессы, обуславливающие температурные зависимости ИКЛ.
2. Основная научная ценность работы заключается в расшифровке структуры центров люминесценции. Во многом это удалось сделать благодаря разделению полос на элементарные составляющие. Однако подробное описание методов разделения в диссертации отсутствует.
3. На стр. 102 фраза «Для этого компонента параметр τ_3 определялся как время, в течении которого интенсивность этого компонента увеличивается в e раз» требует обоснования.
4. В цитируемой работе 117 есть сведения о кинетике накопления ЦО в LiF-W . В чем принципиальное отличие ваших исследований дозовых зависимостей?
5. Как определялась погрешность измерений, которая приведена в таблицах 1-4?
6. В тексте встречаются опечатки. Например, на странице 103 вместо рисунка 81 написано рисунок 79.

Замечания не снижают положительной оценки работы. Диссертация Гэ Гуанхуэя является законченной научно-квалификационной работой, в которой поставлены и решены задачи, имеющих важное 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 отражает 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. Гэ Гуанхуэй, безусловно, **заслуживает присуждения** искомой ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – физика конденсированного состояния.

Даю согласие на обработку персональных данных

Официальный оппонент  Михайлов Михаил Михайлович

24.12.2023г.

Подпись Михайлова Михаила Михайловича заверяю:

Ученый секретарь ФГБОУ ВО ТУСУР  Прокопчук С.В.

Михайлов Михаил Михайлович – доктор физико-математических наук по специальности 01.04.07; профессор, заведующий лабораторией радиационного и космического материаловедения (РКМ) Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники» (ТУСУР).

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники»

Адрес: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 40

Тел.: (3822) 70-15-96,

e-mail: mikhail.m.mikhailov@tusur.ru