

ОТЗЫВ

дополнительного члена совета, доктора физико-математических наук профессора Тюрина Юрия Ивановича 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 представлены результаты исследований люминесценции кислородных центров в кристаллах LiF:W , LiF:Ti , LiF:Fe при импульсном электронном и фотостимулированном возбуждении в широком интервале температур (20...300 К) с целью определения структуры центров свечения, закономерностей деградации и определения оптимальных условий эксплуатации сцинтилляторов на основе этих кристаллов.

Актуальность. Люминесценция – фундаментальное физическое явление, нашедшее широкое применение в повседневной научно-практической деятельности человека. Для практического использования люминесцирующих сред в чистых материалах искусственно формируются или привносятся центры свечения, которые излучательно завершают процесс миграции и диссипации энергии электронных возбуждений кристалла. Одним из распространенных способов создания таких центров является введение примесных атомов и ионов.

Интерес к исследованиям люминесценции кристаллов LiF с примесями ионов металлов обусловлен тем, что они служат модельными системами для изучения процессов направленного формирования структуры центров люминесценции путем замены ионов решетки матрицы примесными ионами, а также возможностью их применение в качестве эффективных сцинтилляторов для регистрации для разнообразных физических исследований. На решение этих актуальных проблем направлена диссертационная работа.

Методология, то есть концептуальное изложение целей, задач, содержания и методов исследования, выбрана, сформулирована и реализована в полной мере. Работа носит экспериментальный характер и для решения поставленных задач выбран достаточно адекватный набор современных методов исследования, промышленного и уникального спектрального оборудования.

Новизна.

Впервые проведены всесторонне сравнительные исследования спектрально-кинетические характеристики фото- и катодолюминесценции кристаллов LiF-WO_3 , $\text{LiF-Fe}_2\text{O}_3$, LiF-TiO_2 . Эти исследования позволили

обосновать электронное строение и ядерную конфигурацию двух типов центров свечения в этих кристаллах.

Впервые в широком температурном диапазоне 20 - 300 К изучено влияние кислородных примесных центров на процессы накопления центров окраски и изменение люминесценции в кристаллах LiF при облучении импульсами электронов и определены оптимальные режимы эксплуатации сцинтилляторов на основе кристаллов LiF-WO₃, LiF-TiO₂ без значительной радиационной деградации.

Из исследований спектрально-кинетических характеристик катодолюминесценции кристаллов LiF-WO₃, LiF-Fe₂O₃ обнаружено 2 вида процессов передачи энергии электронных возбуждений центру свечения, связанных с захватом зонных и термализованных электронов.

Значимость. Проведенные исследования расширяют сведения о стимулированных радиацией процессах в кристаллах LiF-WO₃, LiF-TiO₂; углубляют знания о механизмах возбуждения люминесценции кристаллов фторида лития с примесями металлов; развивают представления о характере изменения структуры центров люминесценции в изученных системах при введении примесей металлов разной валентности.

Практическая значимость состоит в обнаружении возможности повышения выхода катодолюминесценции и определении оптимального температурного диапазона работы сцинтилляционного датчика.

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

Достоверность. Определение параметров спектров, кинетики люминесценции, дозовых зависимостей накопления центров окраски и других процессов производилось из многократных измерений, из сравнительных экспериментов с использованием разных методик, из измерений при разных температурах и др. Достоверность подтверждается также использованием надежных методов обработки результатов исследований и сравнением полученных результатов с полученными другими авторами, а также привлечением при анализе экспериментальных результатов современных общепринятых моделей физических процессов.

Защищаемые положения.

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.

Данные полосы с одинаковыми параметрами выделены из всех видов измерений спектров люминесценции, а также из кривых затухания свечения в кристаллах с разными типами примесей при разных температурах, а также сравнением с результатами других авторов. Разложение исходных спектров на отдельные составляющие производилось многократно из результатов, полученных в разных экспериментах. Убедительно обоснована также принадлежность полос 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-} .

Положение 2, как и положение 1, доказывается измеренными спектров возбуждения люминесценции в разных условиях и мониторинге в разных полосах ФЛ в кристаллах с примесями металлов разной валентности, тщательным и многократным разложением измеренных спектров на гауссовы составляющие и анализом полученных результатов.

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.

Достоверность утверждения обоснована измерениями кинетики катодолюминесценции при разных температурах в разных кристаллах, а также полностью обоснованным разделением на составляющие разгорания и затухания люминесценции. Анализ механизмов передачи энергии центрам свечения при электронном возбуждении также сделан корректно с использованием обширных литературных источников.

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 подтверждается результатами анализа дозовых зависимостей накопления центров окраски в кристаллах LiF. Кинетики накопления всех типов центров окраски в кристаллах с различными примесями металлов состоят из двух стадий. Тезис о том, что накопление центров окраски связано с процессами генерации первичных дефектов обосновано тем, что примесная стадия насыщается для всех типов центров при одинаковой дозе, то есть обусловлена одним общим процессом.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения (общая характеристика работы), пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы из 118 наименований. Работа содержит 138 страниц текста, 108 рисунков, 8 таблиц.

Объем диссертации достаточен, структура и содержание построены логично.

Содержание диссертации.

Во введении дано обоснование целей и задач диссертационной работы, актуальности исследований, степени разработанности темы, новизны исследований, научной и практической значимости результатов исследований, сформулированы защищаемые положения и определена методология исследований.

В первой главе (обзор) диссертации описаны общие представления о процессах, вызывающих и сопровождающих люминесценцию кристаллофосфоров, в том числе при возбуждении потоками ионизирующих излучений. Сделан подробный анализ механизмов взаимодействия электронных возбуждений с центрами свечения. Описаны современные представления о процессах накопления радиационных дефектов в ионных кристаллах. Приведены накопленные к настоящему времени сведения о кислородных центрах в LiF.

Вторая глава посвящена обоснованию выбора методик для исследований, максимально отвечающих достижению целей. Приведена используемая аппаратура для изучения люминесценции и спектров поглощения кристаллов при низких температурах, сведения об исследуемых структурах. Следует отметить удачный для изучения сцинтилляционных процессов выбор источника радиации – импульсный наносекундный ускоритель электронов. В целом, вся методология проведения люминесцентных исследований достаточно хорошо продумана и обеспечена комплексом современных приборов.

Приведенная **в третьей главе** совокупность результатов исследований фотолюминесценции кристаллов LiF:WO_3 , LiF:TiO_2 позволила автору выделить 2 вида кислородных центров свечения в изученных системах, установить структуру их поглощательного и излучательного состояний, представить его в виде энергетической диаграммы переходов, приведенной для кристалла LiF-WO_3 и обосновать механизм возникновения люминесценции этих центров (перенос заряда).

В четвертая глава содержатся сведения о катодолюминесценции (КЛ) и импульсной катодолюминесценции (ИКЛ) исследованных кристаллов при возбуждении наносекундными электронными импульсами. В результате проведенных исследований в LiF-WO_3 , LiF-TiO_2 определены параметры и характеристики спектров КЛ и ИКЛ и кинетики (разгорания и затухания) ИКЛ, показано, что существует 2 механизма передачи энергии центрам свечения (быстрый и медленный), предложен механизм возбуждения, основанный захвате центрами зонных и термализованных электронов.

Показано, что при облучении электронами в кристаллах LiF-WO_3 накапливаются собственные дефекты решетки, дозовые зависимости накопления центров окраски и изменения интенсивности КЛ кристаллов LiF-WO_3 состоят из двух стадий. Нарастание и уменьшение интенсивности КЛ связаны с

преобразованием дефектности и накоплением центров окраски.

В пятой главе показано, - как и какие электронных центры окраски (ЦО) накапливаются в кристаллах LiF-WO_3 , LiF-TiO_2 с ростом дозы электронного облучения в температурном диапазоне 20...300 К и каким образом это влияет на люминесценцию кислородных центров. Установлено, что быстрая стадия накопления определяется эффективностью выживания первичных дырочных дефектов (V_k - и Н-центров). Из дозовых зависимостей накопления F-центров определен оптимальный температурный интервал эксплуатации сцинтилляторов.

В заключении диссертации сделано обобщение результатов исследований и сформулированы основные выводы.

Замечания по диссертационной работе

1. «Стр. 93, 94. При возбуждении O^{2-} в любой из полос ВФЛ могут возникать обе полосы ФЛ, то есть существует возможность переноса заряда из возбужденных состояний центров $O^{2-}-V_a^+$ и $O^{2-}-Me$ на оба излучательных состояния иона кислорода O^{2-} в составе этих центров. Этот процесс требует энергии активации как следует из результатов, представленных на рисунке 34». Чем обоснована последняя фраза? И как это можно увидеть из рис. 34 и не только автору?

2. Нет сведений о предполагаемой кристаллографической конфигурации центров $O^{2-}-Me$. Как могут располагаться в решетке фторида лития ионы кислорода и металла и какое отличие конфигураций может быть для центров, ответственных за разные полосы возбуждения?

3. В работе сказано, что два кислородные центры люминесценции представляют собой расположенные в соседних узлах пары взаимодействующих ионов $O^{2-}-V_a^+$ и $O^{2-}-Me$. Просьба пояснить, как могут располагаться центры $O^{2-}-V_a^+$ и $O^{2-}-Me$ друг относительно друга?

5. В представленной работе полоса ФЛ 3,1 эВ приписывается центру $O^{2-}-V_a^+$. В работе Radzhabov, EA Luminescence centers in $\text{LiF:Li}_2\text{O}$. // physica status solidi (b), 115 (1), 1983, <http://dx.doi.org/10.1002/pssb.2221230158> этому центру приписывается полоса 2,95 эВ.

6. В тексте диссертации имеются недосмотры (см., например, рисунок 82, рис. на 103 стр. подпись на 104).

Замечания не снижают значимости и ценности работы. Считаю, что диссертация Гэ Гуанхуэя, представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой содержится в которой содержится решение научной задачи в области изучения люминесценции и деградация кристаллов фторида лития с примесями металлов, имеющей значение для развития физика конденсированного состояния.

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

физических наук по специальности
«Атомная физика» ТПУ.
«Федеральное учреждение высшего
образования «Самарский политехнический университет»