

Ministry of Education and Science of the Russian Federation
Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education
"National Research Tomsk Polytechnic University" (TPU)
30, Lenin ave., Tomsk, 634050, Russia
Tel. (3822) 60 63 33, (3822) 70 17 79,
Fax (3822) 56 38 65, e-mail: tpu@tpu.ru, tpu.ru
OKPO (National Classification of Enterprises and Organizations):
02069303,
Company Number: 1027000890168,
VAT / KPP (Code of Reason for Registration)
7018007264/701701001, BIC 046902001

Министерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский
Томский политехнический университет» (ТПУ)
Ленина, пр., д. 30, г. Томск, 634050, Россия
тел.: (3822) 60 63 33, (3822) 70 17 79,
факс: (3822) 56 38 65, e-mail: tpu@tpu.ru, tpu.ru
ОКПО 02069303, ОГРН 1027000890168,
ИНН/КПП 7018007264/701701001, БИК 046902001

УТВЕРЖДАЮ:

Проректор по научной работе и инновациям
ФЕАОУ ВО Национальный исследовательский
Томский политехнический университет

А.Н. Дьяченко

» 11 2015 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу Вострова Дмитрия Олеговича "Электронные возбуждения, люминесценция и термостимулированные рекомбинационные процессы в монокристаллах и кристалловолокнах $\text{Li}_6\text{GdB}_3\text{O}_9:\text{Ce}$ ", представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Защита состоится 04.12.2015 г.
на заседании совета Д212.285.02

Актуальность темы

Кристаллы ортобората лития $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}$ сочетают в себе ряд важных для практического применения свойств. Они прозрачны в широкой области спектра, обладают высокой радиационно-оптической устойчивостью, высокой изоморфной емкостью относительно трехвалентных примесей замещения, в них существует эффективный канала передачи энергии от матрицы к трехвалентным примесным ионам. В этой связи, кристаллы $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}$ представляют значительный интерес в качестве оптических матриц для легирования редкоземельными ионами. Основная область их практического применения - твердотельные детекторы ионизирующих излучений и коротковолновая лазерная техника (рабочее вещество для регистрации нейтронов сцинтилляционным методом, лазерные и светоизлучающие диоды). Кристаллы $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}$ вызывают интерес и с точки зрения фундаментальных исследований в области физики конденсированного состояния. Все это требует тщательных систематических исследований электронной структуры и процессов переноса энергии электронных возбуждений от матрицы к примесным редкоземельным ионам при селективном возбуждении в широкой области энергий от самых низкоэнергетических внутрицентровых переходов в примесных ионах до основных переходов в матричных атомах лития, бора и кислорода. К началу работы для кристаллов $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}$ имелись лишь фрагментарные данные по люминесценции, сцинтилляционным свойствам, дефектам и термостимулированным рекомбинационным процессам.

Одним из трендов развития оптических материалов является переход к кристалловолоконной форме, которая позволяет не только улучшить сцинтилляционные свойства материала за счет более эффективного светосбора, но и открывает новые возможности в области кристалловолоконной лазерной и световой техники. С технологической точки зрения, синтез кристалловолоконных образцов обладает определенными преимуществами перед традиционным выращиванием монокристаллов. В силу сказанного **актуальность** диссертационной работы Вострова Д.О., посвященной экспериментальному исследованию электронной структуры и процессов переноса энергии электронных возбуждений в кристаллах и кристалловолокнах $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3$, легированных редкоземельными ионами Ce^{3+} , на основе данных оптической и люминесцентной спектроскопии и термостимулированной люминесценции при селективном возбуждении в широкой области энергий, не вызывает сомнений.

Научная новизна и достоверность защищаемых положений

Диссертантом на защиту вынесено 4 защищаемых научных положений.

Первое защищаемое научное положение касается экспериментальных значений параметров электронной структуры LGBO при $T = 10 \text{ K}$, установленных в результате дисперсионного анализа данных низкотемпературной ВУФ-спектроскопии и расчетов оптических функций, имеющих следующие значения: минимальная энергия межзонных переходов в боро-кислородном каркасе LGBO $E_g = 9.4 \text{ эВ}$, положение первого максимума при возбуждении анионного экситона $E_{n=1} = 7.5 \text{ эВ}$, энергетическое положение и свойства полосы поглощения с переносом заряда O-Gd $E_{CT} = 6.8 \text{ эВ}$, пороговая энергия возбуждения катионных экситонов в цепочках ионов Gd^{3+} $E_C = 6.6 \text{ эВ}$.

Новизна положения подтверждается работами диссертанта [3, 6, 9, 11], опубликованными в 2012-2015 годах (ссылки здесь и ниже приведены по автореферату). С первым защищаемым положением следует согласиться.

Второе защищаемое научное положение об отличительных особенностях низкотемпературной люминесценции кристалловолоконных образцов обусловленных наличием дополнительных дефектов, одним из проявлений которых является интенсивная неэлементарная полоса люминесценции в «красной» области спектра: высокоэнергетическая часть полосы (1.9-2.2 эВ) проявляется при прямом фотовозбуждении, тогда как низкоэнергетическая часть полосы (1.6-1.9 эВ) наблюдается только при наличии переноса энергии электронных возбуждений по схеме $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{3+} \rightarrow$ центр «красной» люминесценции.

Новизна данного положения несомненна и подтверждается приоритетными публикациями [1, 7, 12, 13].

Третье защищаемое научное положение касается повышенной интенсивности и неэкспоненциального характера кинетики затухания d-f люминесценции при возбуждении электронным пучком наносекундной длительности обусловленных альтернативным механизмом возбуждения, ключевым моментом которого является формирование короткоживущих центров Ce^{3+} в результате туннельного переноса электрона от подвижных радиационных дефектов Li_0 , созданных под действием электронного пучка, к стабильным дефектам решетки Ce^{4+} .

Новизна данных результатов подтверждена приоритетной научной публикацией в [2].

Четвертое защищаемое научное положение касается специфики термостимулированных рекомбинационных процессов в кристалловолоконных образцах

обусловлена преобладающим электронным характером рекомбинационных процессов с участием делокализованных носителей заряда и существенным вкладом междефектной туннельной рекомбинации. Учет этой специфики позволяет использовать единую модель для описания термостимулированных рекомбинационных процессов в монокристаллических и кристалловолоконных образцах.

Новизна данного положения защищена приоритетными публикациями [4, 5, 8, 10] и не вызывает сомнений.

Анализ новизны защищаемых научных положений был проведен с учетом всей полноты информации по исследуемым материалам.

Достоверность защищаемых научных положений и выводов по работе не вызывает сомнения: исследования проводились в ведущих мировых научных центрах с использованием аппаратуры, отвечающая метрологическим требованиям. Интерпретация результатов проводилась диссертантом с учетом всех доступных экспериментальных и расчетных данных.

По теме диссертации имеется 13 публикаций. Основное содержание диссертации изложено в 7 статьях в реферируемых российских и зарубежных периодических научных изданиях.

Научная и практическая значимость работы также не вызывает сомнения.

С точки зрения физики конденсированного состояния, полученные результаты имеют фундаментальное значение, поскольку достигнутые глубина и степень изученности данного оптического материала позволяет выдвинуть его на роль модельного объекта для всего семейства $\text{Li}_6\text{MeB}_3\text{O}_9$. Впервые полученные в работе экспериментальные данные по низкотемпературным параметрам электронной структуры создают опорный базис для последующих квантовохимических расчетов электронной структуры и фундаментальных спектров LGBO.

Полученные результаты и сформулированные представления о механизмах радиационно-стимулированных процессов могут быть использованы для прогнозирования поведения оптических монокристаллов, кристалловолоконных элементов и устройств на их основе в радиационных полях, разработки технологий целенаправленного измерения их свойств и повышения радиационно-оптической устойчивости.

Результаты диссертации Вострова Д.О. могут быть рекомендованы к практическому использованию при разработке, совершенствовании и оптимизации детекторов корпускулярного излучения на основе кристаллов и кристалловолокон $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ для прогнозирования изменения их оптических, люминесцентных и сцинтилляционных свойств в радиационных полях, а также при изменении температуры рабочего вещества.

По содержанию работы имеются следующие вопросы и замечания:

1. Активно обсуждаемые в работе электронные центры Li^0 являются дефектами собственной подрешетки кристалла LGBO. Следует ли считать их создание результатом автолокализации зонных электронов?
2. Содержание рис.5.2 не соответствует заявленному в тексте и в подрисуночной подписи. Непонятно, каким образом в кинетике затухания послесвечения, «зарегистрированной через 1 минуту после облучения рентгеновским

излучением...» (с. 127) могут возникнуть стадии в субмиллисекундном временном диапазоне.

3. На вставке рис.4.11 приведена температурная зависимость интенсивности люминесценции в координатах “ $\ln(I) - 1000/T$ ”. Однако, величина под знаком логарифма должна быть безразмерной. На оси абсцисс этой диаграммы, кроме того, не указаны единицы измерения.
4. Текст диссертации недостаточно выверен. Наряду с неизбежными опечатками («...упругое рассеяния...» с.35, «...осуществляют вытягиванию... и кристаллизацию» с.47, «...процесс выращивания...» с.48, «...немонотонный характер температурное тушения...» с.94 и т.д.) в тексте содержатся жаргонизмы и неудачные выражения, затрудняющие восприятие материала. («...интенсивность кривой (1) ...меньше интенсивности кривой (2)...» с.128, «...зарегистрированном мониторируя...» с.28, «...была смонтирована собственная люминесценция...» с.69).

Высказанные замечания не имеют принципиального характера и не снижают в целом высокой оценки диссертационной работы.

Общее заключение

Работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы; изложена на 178 страницах машинописного текста и содержит 10 таблиц, 59 рисунков и библиографический список из 147 наименований. В конце каждой главы сделаны выводы. Содержание автореферата соответствует содержанию диссертации.

Диссертационная работа Вострова Дмитрия Олеговича посвящена всестороннему исследованию объемных и волоконных кристаллов ортобората лития, которые применяются в качестве оптических матриц для легирования редкоземельными ионами (сцинтилляторы, лазерные и светоизлучающие диоды). Результаты исследования отличаются новизной и достоверностью, они надежно апробированы публикациями в ведущих рецензируемых отечественных и зарубежных журналах.

Тема исследования диссертационной работы Вострова Д.О. “Электронные возбуждения, люминесценция и термостимулированные рекомбинационные процессы в монокристаллах и кристалловолокнах $\text{Li}_6\text{GdB}_3\text{O}_9:\text{Ce}$ ” полностью соответствует специальности 01.04.07 - физика конденсированного состояния, так как основой диссертации является экспериментальное исследование природы кристаллических неорганических веществ в твердом состоянии и изменение их физических свойств при воздействии различных видов излучений. Исследуемыми материалами являются объемные и волоконные кристаллические многокомпонентные соединения. В диссертации разработана единая математическая модель для описания термостимулированных рекомбинационных процессов в монокристаллических и кристалловолоконных образцах. Впервые выполнено комплексное экспериментальное исследование электронной структуры и процессов переноса энергии электронных возбуждений в кристаллах и кристалловолоконных образцах LGBO, легированных трехвалентными примесными ионами Ce^{3+} (LGBO:Ce) с использованием техники люминесцентной и оптической спектроскопии в широкой температурной (10-500 K) и энергетической (1.2-21 эВ) области.

Содержание диссертации соответствует областям исследования 4, 5, 6 Паспорта специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния, так как: получены фундаментальные данные о параметрах электронной структуры и процессах переноса

энергии электронных возбуждений; экспериментально обоснованы математические модели, описывающие рекомбинационные процессы; разработанные модели создают научные предпосылки для развития, совершенствования и оптимизации новых детекторов корпускулярного излучения, а также активных элементов лазерной и световой техники (п. 4 – Теоретическое и экспериментальное исследование воздействия различных видов излучений, высокотемпературной плазмы на природу изменений физических свойств конденсированных веществ; п. 5 – Разработка математических моделей построения фазовых диаграмм состояния и прогнозирование изменения физических свойств конденсированных веществ в зависимости от внешних условий их нахождения; п. 6 – Разработка экспериментальных методов изучения физических свойств и создание физических основ промышленной технологии получения материалов с определенными свойствами).

Оценивая работу в целом, следует отметить высокий научнометодический уровень ее выполнения, большое число принципиально важных новых результатов, высокую практическую значимость.

Результаты работы изложены в диссертации полно и хорошо иллюстрированы графическими материалами. В ней ясно сформулированы цели исследования и достигнутые результаты. Автореферат в достаточно полной мере отражает содержание диссертации.

Диссертационная работа “Электронные возбуждения, люминесценция и термостимулированные рекомбинационные процессы в монокристаллах и кристалловолокнах $\text{Li}_6\text{GdV}_3\text{O}_9:\text{Ce}$ ”, полностью удовлетворяет требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор Востров Дмитрий Олегович заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук.

Диссертационная работа Вострова Д.О. и отзыв о ней обсуждены на научном семинаре кафедры лазерной и световой техники ФГАОУ ВО Национальный исследовательский Томский политехнический университет, протокол № 211 от 5.11.2015 г.

Председатель семинара,
д.ф.-м.н., профессор кафедры
лазерной и световой техники

Лисицын
Виктор Михайлович

Секретарь семинара,
к.ф.-м.н., доцент кафедры
лазерной и световой техники

Полисадова
Елена Федоровна

Заведующий кафедрой
лазерной и световой техники

Яковлев
Алексей Николаевич