

## ОТЗЫВ

официального оппонента 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

**Актуальность темы.** Ортоборат лития-гадолиния  $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3$ , допированный ионами  $\text{Ce}^{3+}$  (LGBO:Ce), представляет интерес и с точки зрения фундаментальных исследований, и как потенциальный объект для практического применения в качестве твердотельных детекторов ионизирующих излучений, люминофоров, а также в качестве активной среды коротковолновой лазерной техники. В диссертационной работе Вострова Дмитрия Олеговича проведены фундаментальные исследования данного материала в широких температурной и спектральной областях для изучения электронной структуры, люминесценции и термостимулированных рекомбинационных процессов с участием дефектов матрицы. Стоит отметить, что объектами исследования были не только монокристаллические образцы, но и кристалловолоконные образцы, синтез и свойства которых имеют некоторые преимущества перед монокристаллами. Кроме того, полученные данные могут послужить основой для дальнейших исследований процессов формирования дефектов и переноса энергии электронных возбуждений в монокристаллических и кристалловолоконных образцах при легировании другими редкоземельными ионами. Работа является актуальной и важной с научной и практической точек зрения.

Целью диссертационной работы Вострова Д.О. является изучение электронной структуры и процессов переноса энергии электронных возбуждений в монокристаллических и кристалловолоконных образцах LGBO:Ce в широких температурной и энергетической областях.

**Анализ содержания диссертации.** Диссертация состоит из введения, пяти глав и заключения, библиографического списка используемой литературы из 147 наименований. Диссертация изложена на 178 страницах, включая 59 рисунков, 10 таблиц.

*Во введении* дается краткое обоснование выбора темы диссертации, ее актуальность, степень разработанности темы исследования, сформулирована цель, задачи исследований, изложены положения, выносимые на защиту. Отмечена научная новизна и практическая значимость, апробация результатов и личный вклад автора в работу.

В первой главе приводятся данные о кристаллографической структуре LGBO кристаллов, рассмотрены ее особенности. Приведены параметры электронной структуры элементов, входящих в состав, схема энергетических уровней ионов  $Ce^{3+}$  и  $Gd^{3+}$ . Рассмотрены основные типы собственных и примесных дефектов в ортоборате лития-гадолиния. Особое внимание уделено литературным данным по полосам собственной и примесной люминесценции. Дополнительно приводятся сцинтилляционные свойства. Кроме того приведены основные методы получения исследуемого материала в различных структурных модификациях – монокристаллы и кристалловолокна. В данной главе достаточно полно приведены имеющиеся литературные данные, касательно тематики исследований, анализ которых снабжен выводами.

Вторая глава посвящена описанию объектов и методов исследований. В качестве объектов исследования выступали монокристаллические и кристалловолоконные образцы на основе ортобората лития-гадолиния, легированных примесями ионов церия. Приведено описание оборудования для исследования электронной и оптической микроскопии, а также используемые методы оптической и люминесцентной спектроскопии, приведено краткое описание процессов обработки полученных экспериментальных данных.

В третьей главе представлены результаты по исследованию электронной структуры монокристаллов ортобората лития-гадолиния и излучательной релаксации электронных возбуждений. Приведены параметры спектральных линий, полученные при аппроксимации спектров отражения, а также интерпретация электронных переходов. В результате дисперсионного анализа данных низкотемпературной спектроскопии и расчетов оптических функций получены экспериментальные значения параметров электронной структуры LGBO при 10 К.

Четвертая глава посвящена комплексному изучению процессов люминесценции дефектов в LGBO:Ce с помощью фотолюминесценции, спектров возбуждения фотолюминесценции, изучению температурных зависимостей интенсивности фотолюминесценции. В дополнении к этому приведены данные по спектрам и кинетике затухания импульсной катодолюминесценции, спектрам и кинетике затухания короткоживущего оптического поглощения. В результате этих исследований обнаружена интенсивная низкотемпературная полоса фотолюминесценции при 1,93 эВ, которая проявляется только в кристалловолоконных образцах. При анализе спектров импульсной катодолюминесценции предложен механизм возбуждения люминесценции примесных ионов церия, который объясняет повышенную интенсивность люминесценции и неэкспоненциальный характер кинетики затухания.

В пятой главе представлены результаты по комплексному исследованию термостимулированных рекомбинационных процессов в монокристаллических и кристалловолоконных образцах LGBO:Ce в области температур 10-500 К. Разработана единая модель для описания термостимулированных рекомбинационных процессов в монокристаллических и кристалловолоконных образцах.

#### **Новизна полученных результатов.**

Выполнен комплекс экспериментальных исследований в широких температурном (10-500 К) и энергетическом (1,2-21 эВ) диапазонах параметров электронной структуры, процессов переноса энергии электронных возбуждений и их релаксации, фотолюминесцентных свойств, термостимулированных рекомбинационных процессов и процессов формирования радиационно-индуцированных дефектов в монокристаллических и кристалловолоконных образцах LGBO:Ce.

#### **Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и рекомендаций.**

На защиту автор выносит 4 защищаемых положения.

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

Данное положение обосновывается в третьей главе диссертационной работы, в которой рассмотрены параметры электронной структуры монокристаллов ортобората лития-гадолиния, приведено обоснование выбранной модели при проведении дисперсионного анализа спектров отражения. Достоверность данного защищаемого положения определяется хорошим согласием расчетных и экспериментальных данных.

Второе защищаемое положение. «Отличительные особенности низкотемпературной люминесценции кристалловолоконных образцов обусловлены 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  $Gd^{3+} \rightarrow Ce^{3+} \rightarrow$  центр «красной» люминесценции».

Второе положение излагается в четвертой главе диссертационной работы, где продемонстрированы спектры фотолюминесценции кристалловолоконных и монокристаллических образцов при 80 и 300 К при разных энергиях возбуждения. Полученные данные обосновываются на базе экспериментальных результатов.

Третье защищаемое положение. «Повышенная интенсивность и неэкспоненциальный характер кинетики затухания d-f люминесценции при возбуждении электронным пучком наносекундной длительности обусловлены 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  $Ce^{4+}$ ».

Данное защищаемое положение рассматривается в четвертой главе настоящей работы. Автор утверждает, что интенсивность импульсной катодолюминесценции выше по сравнению с интенсивностью фото - и рентгенолюминесценции и показывает, что это имеет место в результате рекомбинационных процессов с участием примесных и собственных дефектов решетки, выдвинута модель, обосновывающая повышенную интенсивность и неэкспоненциальный характер кинетики затухания импульсной катодолюминесценции. В этой связи хотелось бы заметить, что повышение интенсивности в первую очередь связано с высокой удельной мощностью воздействия электронного пучка наносекундной длительности (при заявленных параметрах удельная мощность воздействия составляет 2,5-250 МВт/см<sup>2</sup>) по сравнению с удельной мощностью при регистрации фото - и рентгенолюминесценции, причем во всех работах, где используют данный вид люминесценции, данный эффект наблюдается.

Четвертое защищаемое положение. «Специфика 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».

Четвертое защищаемое положение обосновывается в пятой главе. Здесь приводятся исследования термостимулированных рекомбинационных процессов в

монокристаллических и кристалловолоконных образцах LGBO:Ce в диапазоне температур от 10 до 500 К, приводятся результаты моделирования рекомбинационных процессов.

На протяжении всей диссертации автор использует известные научные методы обоснования полученных результатов. Достоверность полученных экспериментальных данных, научных положений и выводов обеспечиваются корректностью постановки цели работы, решаемых задач, их физической обоснованностью, хорошим уровнем экспериментальных исследований с применением современных методов. Кроме того достоверность обеспечивается непротиворечивостью полученных результатов существующим представлениям по исследованию оптических свойств материалов на основе ортобората лития-гадолиния, допированного ионами церия.

**Практическая ценность работы.** Исследуемая система может быть использована в качестве перспективной рабочей среды твердотельного детектора ионизирующего излучения, активной средой лазерной и световой техники благодаря своим преимуществам - широкой полосе оптической прозрачности, наличию стабильных изотопов с повышенными сечениями взаимодействия с тепловыми нейтронами, высокой изоморфной емкости относительно трехвалентных примесей замещения, эффективному каналу передачи энергии электронных возбуждений.

**По работе сделаны следующие замечания.**

1. В п. 3.1 главы 3 приводятся спектры отражения и спектры возбуждения фотолюминесценции при 3,95 эВ, зарегистрированные при 10 и 30 К. Автор говорит, что спектр возбуждения в области энергий 6,6-7,5 эВ имеет вид неэлементарной широкой полосы, идентифицированной как полоса поглощения с переносом заряда O-Gd. В спектре, зарегистрированном при 10 К, четко можно выделить 2 компоненты этой полосы, а в спектре при 30 К один компонент отсутствует, а интенсивность второго компонента возрастает. С чем это связано?
2. На с. 87 п. 4.1 главы 4 написано, что полоса фотолюминесценции при 10 К состоит из двух частично-перекрывающихся полос при 2,97 и 3,22 эВ, при этом автор сравнивает свои результаты с литературными данными и говорит, что полученные экспериментальные данные соответствуют современным представлениям о люминесценции ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , где также наблюдается двухгорбый вид спектра при 2,88 и 3,13 эВ. Энергетические зазоры в обоих случаях одинаковые. С чем связан сдвиг полос люминесценции?
3. На рис. 5.1 приведены спектры стационарной рентгенолюминесценции, зарегистрированные при различных температурах для монокристаллического и кристалловолоконного образцов. Автор приводит факт, что в спектрах

кристалловолоконных образцов узкая линия f-f перехода  $Gd^{3+}$  при 3,97 эВ отсутствует по сравнению с монокристаллическим образцом, где зафиксировано ее наличие. С чем это может быть связано?

4. На рис. 5.3 главы 5 приведены кривые низкотемпературной термостимулированной люминесценции монокристаллических и кристалловолоконных образцов. Пик, обозначенный на обоих спектрах как пик «А» в монокристаллических образцах значительно уширен, по сравнению с кристалловолоконным образцом. Положение некоторых пиков ТСЛ, обозначенных буквами и указанных в таблице 5.1, для монокристаллических образцов слегка сдвинуты в большую температурную область. С чем связано уширение пика А и сдвиг пиков ТСЛ?
5. Общие замечание по всей диссертационной работе. Во-первых, не указаны погрешности измерения энергии фотонов, не приведены коэффициенты детерминации при аппроксимации температурной зависимости интенсивности фотолюминесценции кристалловолокна LGBO:Ce для полос люминесценции 1,93 и 3,0 эВ (рис. 4.11, 4.12), а также при аппроксимации кривых затухания (рис. 5.2). Во-вторых, в таблице 1.1 приведены одинаковые ионные радиусы для  $Ce^{3+}$  и  $Gd^{3+}$ , когда в тексте написано, что ионный радиус  $Gd^{3+}$  меньше ионного радиуса  $Ce^{3+}$ , при этом не указывается источник, откуда взяты данные радиусы. В-третьих, в главе 2 при описании объектов исследования встречается фраза, что образцы были оптического качества, при этом не указывается, что подразумевается под этим термином. В-четвертых, на с. 46 приводятся химические реакции синтеза материала шихты, при этом в реакции 2.1 в левой части химического уравнения присутствуют все компоненты, необходимые для получения соединения ортобората лития-гадолиния, допированного ионами церия, а в продуктах реакции элементы Ce и В отсутствуют. В-пятых, на некоторых блок-схемах (рис. 2.8, 2.9, 2.10) не указаны блоки регистрации получаемых спектров.

Высказанные замечания не влияют на общую положительную характеристику работы. Диссертационная работа Вострова Дмитрия Олеговича актуальна, отличается новизной, содержит фундаментальные и практически значимые результаты, детальный анализ экспериментальных данных и вносит вклад в радиационную физику детекторных материалов. В целом работа выполнена на высоком научном и профессиональном уровне, результаты апробированы на 5 конференциях и опубликованы в 7 статьях в рецензируемых журналах согласно перечню ВАК РФ.

Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации.

Диссертация соответствует п. 4 «Теоретическое и экспериментальное исследование воздействия различных видов излучений, высокотемпературной плазмы на природу

изменений физических свойств конденсированных веществ» паспорта специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Считаю, что диссертационная работа Вострова Дмитрия Олеговича «Электронные возбуждения, люминесценция и термостимулированные рекомбинационные процессы в монокристаллах и кристалловолокнах  $\text{Li}_6\text{GdB}_3\text{O}_9:\text{Ce}$ », представленная на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния, соответствует всем требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор Востров Дмитрий Олегович заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Научный сотрудник  
лаборатории квантовой электроники  
Института электрофизики УрО РАН,  
к.ф.-м.н., 01.04.07 –  
физика конденсированного состояния

Спирина А.В.

Подпись Спириной А.В. удостоверяю:  
Ученый секретарь  
Института электрофизики УрО РАН,  
к.ф.-м.н.



10 ноября 2015 г.

Спирина Альфия Виликовна  
г. Екатеринбург, 620016, ул. Амундсена, д. 106  
e-mail: [rasuleva@iep.uran.ru](mailto:rasuleva@iep.uran.ru)  
полное название организации: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт электрофизики Уральского отделения Российской академии наук  
раб. тел.: +7(343)267-87-79

