

ОТЗЫВ
официального оппонента на диссертационную работу **Иконникова Д.А.**
"СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ, ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ И АПКОНВЕСИОННЫЕ СВОЙСТВА РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ИОНОВ В БОРАТАХ, ФТОРИДАХ И МОЛИБДАТАХ", представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальностям 01.04.05 (оптика)

Замечательные оптические свойства ионов редкоземельных элементов (РЗЭ) находят применение в широком спектре современных технологий, таких, как, лазеры и оптические волокна, биомаркеры в медицине, люминофоры, атомные часы для GPS и т.д. Процессы, ответственные за поглощение и излучение РЗ ионов в настоящее время хорошо известны, однако в кристаллических матрицах с разной структурой и химсоставом положение энергетических уровней РЗ иона, распределение вероятностей переноса возбуждения, а также протекание процессов концентрационного тушения будут отличаться. Невозможно предсказать с использованием теоретических методов всю совокупность свойств, связанных с влиянием матрицы на РЗ ион. Для каждой новой матрицы, потенциально перспективной для внедрения редкоземельных ионов, необходимо детальное экспериментальное исследование указанных выше свойств. Слабая зависимость параметров интраконфигурационных 4f-переходов в РЗИ допускает применение для них теории Джадда-Офельта. Богатая диаграмма электронных состояний в РЗЭ, а также наличие метастабильных состояний, а также относительно медленная безызлучательная релаксация промежуточных электронных уровней позволяют реализовать с высокой эффективностью различные схемы апконверсии. Как следствие, работы по изучению оптических свойств РЗЭ в различных матрицах привлекают интерес множества исследователей, особенно в десятилетия. Идет интенсивное исследование различных новых матриц, таких как бораты, фториды, молибдаты. Активно исследуются матрицы различного состава, с различным типом симметрии кристаллической структуры и с различными активаторами с целью предсказания эффективности лазерной генерации, длины волны излучения, концентрационного тушения, определения вероятности безызлучательной релаксации и кросс-релаксации, эффективности апконверсии, биологической совместимости. В последние годы количество публикаций по спектроскопии РЗЭ продолжает возрастать, причем прослеживается тенденция, когда авторы, исследующие новый материал с РЗИ сразу же дополняют свое исследование его оптических свойств тем или иным примером практического применения.

Целью данной работы является анализ и выявление особенностей спектров поглощения, люминесценции и апконверсионных свойств редкоземельных ионов в четырех новых кристаллах δ - $\text{Bi}_3\text{O}_6:\text{Nd}$, самоактивированном $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{CsScF}_4:\text{Er},\text{Yb}$ и $\text{NaCaLn}_{1-x-y}(\text{MoO}_4)_3:\text{Er}_x,\text{Yb}_y$. В первых двух кристаллах свойства РЗЭ исследованы с применением теории Джадда-Офельта, тогда как CsScF_4 и $\text{NaCaLn}_{1-x-y}(\text{MoO}_4)_3$ изучены с точки зрения апконверсии.

Диссертация состоит из введения, 5 глав, (одной обзорной главы и четырех глав с изложением оригинальных результатов), общих выводов и библиографии. Общий объем

диссертации 133 страницы, из них 119 страниц текста, включая 33 рисунка и 21 таблица. Библиография включает 164 наименования.

Во **введение** приведена общая характеристика работы, сформулированы актуальность, научная новизна и практическая значимость, защищаемые положения и аprobация результатов работы, определены цели и задачи работы.

В **первой главе**, в параграфах 1-4 содержится обзор литературы по истории обнаружения и общим свойствам РЗЭ, применению материалов с РЗЭ в оптике и, в частности, лазерной технике. Пятый параграф посвящен теории Джадда-Офельта и шестой параграф посвящен апконверсии.

Вторая глава посвящена анализу спектроскопических свойств кристалла $\delta\text{-BiB}_3\text{O}_6$, активированного Nd^{3+} . Особенностью этой фазы BiB_3O_6 является высокая доступная концентрация РЗЭ (5 ат.%). Приводятся спектры поглощения и результаты расчета параметров Джадда-Офельта, сравниваются теоретические (рассчитанные) и экспериментальное полученные силы переходов. Проанализировано распределение сил осцилляторов между лазерными переходами, стартующими с одного и того же возбужденного состояния ${}^4\text{F}_{3/2}$. Рассчитаны параметр спектроскопического качества X, коэффициенты ветвления, силы переходов, вероятности спонтанного излучения и радиационное время жизни возбужденного состояния для лазерных переходов. Сравнение параметров Джадда-Офельта и параметра спектроскопического качества X с данными по Nd^{3+} в различных матрицах показало, что в $\delta\text{-BiB}_3\text{O}_6$ складываются наиболее благоприятные условия для генерации с переходом в подуровни основного состояния ${}^4\text{I}_{11/2}$ и ${}^4\text{I}_{13/2}$ кроме YAG. Делается вывод о перспективности $\delta\text{-BiB}_3\text{O}_6$: Nd^{3+} как полифункциональной (самоудваивающей) лазерной среды.

В **третьей главе** рассматриваются спектроскопические свойства кристалла $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$, приводятся и анализируются спектры поглощения и фотолюминесценции. По спектрам поглощения рассчитаны параметры Джадда-Офельта для Ho^{3+} в стехиометрическом $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$. При анализе спектров люминесценции были рассчитаны населенности различных возбужденных состояний используя систему кинетических уравнений, описывающая населенность различных возбужденных состояний после возбуждения 457.9 нм с учетом безизлучательной релаксации. Результаты моделирования показали, что после возбуждения на уровень ${}^5\text{G}_6$ происходит быстрая безизлучательная релаксация на уровень ${}^3\text{K}_8$, после чего ${}^3\text{K}_8$ слабо люминесцирует с одновременным безизлучательным расселением в пару близко расположенных уровней ${}^5\text{F}_4$ и ${}^5\text{S}_2$. Далее происходит люминесценция с этой группы уровней с безизлучательным расселением в ${}^5\text{F}_5$, излучательная релаксация с которого дает интенсивную люминесценцию в красной области спектра. Делается вывод, что при введении безизлучательной релаксации излучательные каналы перераспределения населенностей не оказывают существенного влияния на распределение интенсивностей люминесценции наблюдаемых полос.

Четвертая глава посвящена апконверсионным свойствам кристаллов CsScF_4 , активированным Ег и Yb. Проанализированы зависимости спектров апконверсионной люминесценции от длины волны накачки по сравнению образцами, активированными только

Er, показано наличие, по крайней мере, двух максимумов в диапазоне 970-980 нм. Теоретически рассмотрена задача о зависимости интенсивности люминесценции от мощности при наличии и в отсутствие кросс-релаксации. Изучена зависимость спектров апконверсионной люминесценции от мощности накачки. Показано, что значение параметра n в зависимости $I_{UC}=P^n$ меняется и появляется перегиб в зависимостях для люминесцирующих состояний $^2H_{11/2}$ и $^4F_{9/2}$ при наличии кросс-релаксации. Для $CsScF_4:Er$ установлено $2 < n < 3$, что показывает, что при заселении начальных уровней апконверсионной люминесценции доминирует трехступенчатый процесс, тогда как в отсутствие кросс-релаксации $n=2$.

В пятой главе рассматриваются апконверсионные свойства $NaCaLa_{(1-x-y)}(MoO_4)_3:xEr^{3+},yYb^{3+}$, полученный микроволновым золь-гель методом с последующей термообработкой на воздухе. Определены структура и морфология зерен этого порошка. Рассмотрены 4 канала заселения стартового уровня красной люминесценции $^4F_{9/2}$: 1) за счет безызлучательной релаксации с $^4S_{3/2}$ на уровень $^4F_{9/2}$; 2) за счет безызлучательной релаксации с $I_{11/2}$ на $I_{13/2}$ с последующей накачкой на $^4F_{9/2}$ за счет поглощения из возбужденного состояния и переноса возбуждения; 3) за счет кросс-релаксации $^4F_{7/2} \rightarrow ^4F_{9/2} = ^4I_{11/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$ или 4) за счет кросс-релаксации $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{9/2} = ^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$, с последующей накачкой с $^4I_{13/2}$ на $^4F_{9/2}$.

Изменение соотношения интенсивностей по сравнению с другими молибдатами не может быть объяснено безызлучательными переходами, т.к. колебания в группе MoO_4 , определяющие вероятность безызлучательных переходов, сохраняются без существенных изменений. Вероятной причиной изменений в соотношении интенсивностей полос люминесценции предполагается искажение решетки матрицы при изменении соотношения концентраций Er к Yb, а также изменение общей концентрации РЗЭ.

В конце диссертации автором сформулированы общие выводы всей работы.

Диссертация написана ясным и технически грамотным языком, хорошо оформлена. Основные результаты диссертации отражены в 4 статьях, опубликованных в известных международных журналах (Optical materials, 3 статьи, и Dalton transactions) с высоким импакт-фактором (IF 2.32 и 4.099, соответственно). Результаты работы доложены на XIII и XIV Международных молодежных конференциях по люминесценции и лазерной физике (Иркутск, 2014 и 2016 гг), International Conference on coherent and nonlinear optics and conference on Lasers, Applications and technologies "ICONO/LAT 2016 (Minsk 2016).

Автореферат достаточно полно отражает содержание диссертации. Личный вклад автора и его высокая квалификация не вызывают сомнения. Тематика исследований соответствует специальностям 01.04.05 - «Оптика»

В целом диссертационная работа **Иконникова Дениса Андреевича** представляется законченным научным исследованием, выполнена на высоком научном уровне, в ней получен ряд значимых теоретических и практических результатов. Вместе с тем по работе имеется ряд замечаний:

1. Непонятно, что мешало измерить спектры поглощения в поляризованном свете для всех трех компонент δ -BiB₃O₆, активированного Nd³⁺ в главе 2. Ведь полученные кристаллы имели достаточно большие размеры 15×5×3 mm³.
2. Фоновый сигнал в спектрах поглощения на Рис.2-4 связан, прежде всего, с потерями на отражение от полированных поверхностей и потерями от рассеяния на протяженных дефектах (включениях посторонних фаз, например). Что касается отражения, то его достаточно просто оценить из спектра пропускания, а также можно оценить показатель преломления.
3. В главе 2 рассчитано общее время затухания 340 мксек для метастабильного состояния $^4F_{3/2}$. Интересно было бы оценить раздельно τ для переходов в различные основные состояния $^4I_{9/2}$, $^4I_{11/2}$ и $^4I_{13/2}$, сравнить их с экспериментально измеренными временами затухания люминесценции для различных переходов.
4. В главе 2 желательно было бы привести спектр люминесценции для δ -BiB₃O₆:Nd³⁺ и привести диаграмму состояний для Nd³⁺.
5. В главе 3 на стр. 58 утверждается, что путем изоморфного замещения можно создать большое количество различных кристаллов с разными концентрациями примесных РЗЭ, вплоть до 100 %. Корректнее надо было добавить, что замещение относится к компоненте R в матрице со структурой RAl₃(BO₃)₄ (R=Y, La-Lu).
6. На Рис. 2-4, 2-5, 2-6; 3-1, 3-2, 3-5; 4-4, 4-7 приводятся группы спектров и они не пронумерованы, в результате чего трудно понять где есть что.
7. Следует также отметить, что, на мой взгляд, авторы недостаточно внимания уделили поиску возможных применений вновь изучаемых материалов, что соответствовало бы современной тенденции, отмеченной выше в данном отзыве.

Тем не менее, указанные замечания не являются принципиальными и не затрагивают основных научных результатов, полученных в работе. Поэтому считаю, что диссертационная работа «Спектры поглощения, люминесценции и апконверсионные свойства редкоземельных ионов в боратах, фторидах и молибдатах» по объему и научному уровню полученных в ней результатов полностью удовлетворяет требованиям, предъявляемым ВАК РФ к кандидатским диссертациям и соответствует «Положению ВАК о порядке присуждения ученых степеней», утвержденному постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 №842, а ее автор, **Иконников Денис Андреевич**, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата физико-математических наук по специальностям 01.04.05 .

Официальный оппонент: д.ф.-м.н. (01.04.07 - физика конденсированного состояния), ведущий научный сотрудник лаборатории литосферной мантии и алмазных месторождений Федерального государственного бюджетного учреждения высшего образования науки Институт геологии и минералогии имени В.С.Соболева Сибирского отделения Российской Академии наук

Елисеев Александр Павлович



Подпись Елисеева А.П. заверено



Ученый секретарь ИПМ СО РАН

Самданов Дм. А.

Список

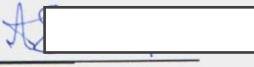
избранных публикаций официального оппонента, д.ф.-м.н. А.П.Елисеева за 2014-2018 гг.
по теме диссертации Д.А.Иконникова «Спектры поглощения, люминесценции и
апконверсионные свойства редкоземельных ионов в боратах, фторидах и молибдатах»

1. ВА Пустоваров, ИН Огородников, СИ Омельков, ЛИ Исаенко, АП Елисеев, АА Голошумова, СИ Лобанов, ПГ Криницын. Электронные возбуждения и люминесценция монокристаллов SrMgF₄, ФТТ, 56 (2014) 448-458.
<https://doi.org/10.1134/S106378341403024X>.
2. I.N.Ogorodnikov, VA Pustovarov, SI Omelkov, LI Isaenko, AP Yelisseev, AA Goloshumova, SI Lobanov, A far ultraviolet spectroscopic study of the reflectance, luminescence and electronic properties of SrMgF₄ single crystals. J. Lumin., 145 (2014) 872-879,
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.09.006>
3. A.Yelisseev, P. Krinitzin, L. Isaenko, S. Grazhdannikov AP Yelisseev, Spectroscopic properties of nonlinear optical LiGaTe₂ crystal, Opt. Materials, v.42 (2015) 276-280.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2014.12.046>
4. A.P.Yelisseev, Xingxing Jiang, V.P. Solntsev, T.B.Bekker, Zheshuai Lin Optical and magnetic properties of Ba₅(BO₃)₃F single crystals, PCCP, 16 (2014) 24884-24891.
<https://doi.org/10.1039/C4CP03943B>.
5. A.P. Yelisseev, V. P. Solntsev, Xingxing Jiang, T. B. Bekker, Z Lin P. P. Fedorov Electronic structure, magnetic and optical properties of the Ba₇(BO₃)_{4-x}F_{2+3x} crystal, J Sol.St Chem., 229 (2015) 358-365. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2015.06.014>.
6. A P. Yelisseev, X Jiang, L I. Isaenko, Lei Kang, Lei Ba, Z Lin, A A. Goloshumova, S I. Lobanov, D Y. Naumov, Structures and optical properties for two phases of SrMgF₄ PCCP 17 (2015) 500-508. <https://doi.org/10.1039/c4cp04689g>
7. VV.Atuchin, AP Yelisseev, EN Galashov, MS Molokeev, Synthesis and luminescence properties of Li₂O-Y₂O₃-TeO₂: Eu³⁺, Materials Chemistry and Physics, 147 (2014) 1191-1194. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.07.003>
8. V.P. Solntsev , A.P. Yelisseev, T.B. Bekker, A.E. Kokh, A.V.Davydov, N.V. Surovtsev, S.Aditsev, Growth and optical properties of Nd³⁺ doped Ba₂Na₃[B₃O₆]₂F crystals, J Cryst Growth, 412 (2015) 49-53. <https://doi.org/10.1016/J.JCRYSGRO.2014.10.035>.
9. V.V. Atuchin, N Beisel, E. Galashov, E Mandrik, M. Molokeev, A.Yelisseev, A. Yusuf, Zh. Xia, Pressure-stimulated synthesis of microcrystalline Lu₃Al₅O₁₂:Y³⁺,Ce³⁺ and Y₃Al₅O₁₂:Ce³⁺ garnet phosphors, ACSAppl. Mater. Interfaces, 7 (2015) 26235-26243.
<https://doi.org/10.1021/acsami.Sb08411>
10. T.Bekker,V.Solntsev, A.Yelisseev, S. Rashchenko, J.of the American Chemical Society, Submitted: 9apr.2016 Fluoride borates with [(BO₃)F]⁴⁻ [F₄]⁴⁻ anionic isomorphism and X-ray sensitivity, Cryst Growth and Design, 16 (2016) 4493-4499.
<https://doi.org/10.1021/acs.cgd.6b00615>.
11. A.Yelisseev, L.Isaenko, P. Krinitzin, Fei Liang, D. Naumov, A. Goloshumova, Z.S.Lin Structure and optical properties of LiGaGe₂Se₆ nonlinear crystal, Inorganic Chemistry, 55, N16 (2016) 8672-8680, DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b01225,
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b01225>,
12. L. Isaenko, A.Yelisseev, Review of recent studies on chalcogenide nonlinear crystals, Semicond. Sci. Technolog, 31 (2016) 123001. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/31/12/123001>
13. V.Gritsenko, D.Islamov, T.Perevalov, V. Aliev, A. Yelisseev, E. Lomanova, V.Pustovarov, A. Chin, Albert, The Oxygen Vacancy in Hafnia as a Blue Luminescence Center and a Trap of

- Charge Carriers, J. Phys. Chem C 120 (2016), pp.19980–19986, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b05457>
14. T. B. Bekker, S. V. Rashchenko, V. P. Solntsev, A. P. Yelisseev, A. A. Kraghzda, V. V. Bakakin, Y. V. Seryotkin, A. E. Kokh, K. A. Kokh, A. B. Kuznetsov Growth and optical properties of $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ba}_{12}(\text{BO}_3)_7\text{F}_4$ fluoride borates with ‘anti-zeolite’ structure, Inorganic Chemistry, 56, N9 (2017) 5411-5419. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b00520>
15. A. Yelisseev, Fei Liang, L Isaenko, S. Lobanov, A. Goloshumova, Z. S. Lin, Optical properties of LiGaSe_2 nonlinear crystal. Optical materials, 72(2017) 795-804. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.07.020>
16. A. Yu. Tarasova, A.P. Yelisseev, L.I. Isaenko, A.A. Goloshumova, K.E. Zarubina. SrPb_3Br_8 : Pr crystals: growth and investigation of spectroscopic characteristics, J. Lumin. 195 (2018) 166-169. <http://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.10.057>

Официальный оппонент:

д.ф.-м.н. (01.04.07 - физика конденсированного состояния), ведущий научный сотрудник лаборатории литосферной мантии и алмазных месторождений Федерального государственного бюджетного учреждения высшего образования науки Институт геологии и минералогии имени В.С.Соболева Сибирского отделения Российской Академии наук

Елисеев Александр Павлович 

Россия, 630090, г. Новосибирск, пр. академика Коптюга, дом 3

Подпись Елисеева А.П. заверяю

Ученый секретарь ИГМ СО РАН



Самданов Дм. А.