

Отзыв

официального оппонента Романа Юрьевича Шендрика на диссертационную работу **Дениса Андреевича Иконникова «Спектры поглощения, люминесценции и апконверсионные свойства редкоземельных ионов в боратах, фторидах и молибдатах»**, представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности **01.04.05 – оптика**

Диссертация Д. А. Иконникова посвящена оптической спектроскопии редкоземельных ионов в кристаллических материалах на основе боратов, молибдатов и фторидов.

Диссертация состоит из введения, пяти глав, общих выводов и списка литературы. Во **введении** рассматриваются цели и задачи исследования, новизна и апробация работы, а также краткое содержание всей диссертации. Отдельно выделены четыре защищаемых положения.

В **первой** главе представлен литературный обзор различных свойств редкоземельных ионов. Затрагиваются вопросы их открытия и применения редкоземельных ионов в оптике. В отдельном разделе обсуждается теория Джадда-Офелта, которая используется в последующих главах для расчетов. Также в этой главе приводится краткое описание явления апконверсии.

Вторая глава посвящена исследованию спектральных характеристик кристалла $\delta\text{-BiB}_3\text{O}_6\text{:Nd}^{3+}$. В главе приводится описание методики выращивания кристалла, а также спектры оптического поглощения кристаллов, активированных ионами неодима, проводится анализ 4f-4f переходы в ионах неодима в рамках теории Джадда-Офелта, и получены соответствующие параметры. На основании теоретических и экспериментальных данных делается вывод о перспективности использования кристалла орторомбического трибората висмута в качестве генератора лазерного излучения в области 1,3 мкм.

В **третьей** главе рассматриваются результаты исследований спектральных свойств кристалла $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$. Д. А. Иконниковым были вычислены радиационные времена жизни и коэффициенты ветвления для уровней, участвующих в люминесценции ионов гольмия, отмечена безызлучательная релаксация между возбужденными состояниями ионов гольмия.

Четвертая глава посвящена изучению структурных и апконверсионных свойств кристаллов CsScF_4 , активированных ионами эрбия и иттербия. Было показано, что ионы Er^{3+} и Yb^{3+} занимают искаженные октаэдрические позиции ионов скандия. Д. А. Иконников

предложил трехэтапный механизм апконверсии в кристаллах, активированных только ионами Er^{3+} , тогда как для кристаллов с двойной активацией $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ он установил, что имеет место двухэтапный процесс.

В пятой главе изучались структурные и апконверсионные свойства кристаллов $\text{NaCaLa}(\text{MoO}_4)_3$, активированных ионами эрбия и иттербия. Было обнаружено изменение соотношения между полосами люминесценции в «зеленой» и «красной» спектральных областях при изменении соотношения концентраций ионов. Автор рассмотрел несколько возможных причин этого явления, в том числе безызлучательную и кросс- релаксацию. На основании расчетов и экспериментальных данных был сделан вывод о том, что соотношение между полосами люминесценции изменяется вследствие искажения решетки матрицы кристалла. Было обнаружено, что апконверсионная люминесценция в данном кристалле эффективно сенсibiliзируется с увеличением концентрации ионов иттербия. Было установлено оптимальное соотношение между концентрациями ионов иттербия и эрбия.

К работе имеется ряд замечаний:

1. В Главе 2 диссертации приводятся расчеты параметров Джадда-Офеля для иона неодима в кристалле $\text{BiB}_3\text{O}_6:\text{Nd}$. В ранних работах Н. Jiang et al Sc. China Ser. B-Chem. (2001) 44: 510. <https://doi.org/10.1007/BF0288068> и А. Brenier et al Optics Communications 203 (2002) 125–132) были получены на порядок большие значения для этих коэффициентов. С чем это может быть связано? К сожалению, в тексте диссертации автор не сопоставляет свои результаты с данными работами. Возможно ли, что в вычислениях допущена ошибка, ведь если рассчитать параметр «спектроскопического качества» по литературным данным, то его значение будет близко к единице, что типично для других боратов?

2. В Главе 3 на стр. 77 приводятся расчеты параметров Джадда-Офеля для ионов гольмия в структуре алюмобората гольмия ($\Omega_2 = 3,7 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$, $\Omega_4 = 2,7 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$, и $\Omega_6 = 2,1 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$). В статье D.A. Ikonnikov et al Optical Materials 37 (2014) 257–261, приведены отличающиеся от приведенных в диссертации значения этих параметров ($\Omega_2 = 18,87 \times 10^{-20} \text{ см}^2$, $\Omega_4 = 17,04 \times 10^{-20} \text{ см}^2$, $\Omega_6 = 9,21 \times 10^{-20} \text{ см}^2$). Чем вызвана разница в значениях этих параметров, приведенных в статье и диссертации?

3. Спектры поглощения в работе измерялись в одноканальном режиме. Во избежание механических и прочих неточностей такого способа измерения рекомендую сопоставить измеренные спектры с результатами, полученными на обычных спектрофотометрах с двухлучевой схемой. Также автор после измерения спектров поглощения производит вычитание

базовой линии, считая ее «кусочно-ломанной линейной функцией». В спектроскопии существует множество гораздо более точных способов получения формы базовой линии (например, наложением медианного фильтра на сигнал или более сложные методы, например, AMPD (Felix Scholkmann et al. "An Efficient Algorithm for Automatic Peak Detection in Noisy Periodic and Quasi-Periodic Signals" // Algorithms 2012, 5, 588-603). Возможно, что разночтения в определении значений параметров Джадда-Офельта, как раз связаны с ошибками в измерении коэффициентов поглощения?

5. Несмотря на то, что значительная часть работы посвящена расчетам методом Джадда-Офельта, в обзоре литературы нет ссылок на исходные статьи Джадда и Офельта в журналах Physical Review и в Journal of Chemical Physics, а также на последние обзоры L. Smentek (Judd-Ofelt Theory - The Golden (and the Only One) Theoretical Tool of f-Electron Spectroscopy) и работ Brian Walsh. От использования этих источников работа только выиграла бы.

6. На рис. 4.8 представлены зависимости интенсивности люминесценции от мощности накачки. Линеаризация в координатах двойных логарифмов на мой взгляд проведена некорректно, так как измерения проведены при изменении мощности накачки в узком интервале от 45 до 100 мВт, что не позволяет делать выводы о характере зависимости интенсивности излучения от мощности. Но даже в таком малом масштабе гиперболическая зависимость недостаточно хорошо соответствует экспериментальным точкам на графике. Таким образом, вывод о наличии и влиянии кросс-релаксации в апконверсионном процессе требует дальнейшей проработки. Рекомендую провести измерения в более широком интервале изменения мощности возбуждения. Такое же замечание относится и к выводам, основанным на рис. 5.6 для молибдата, активированного Er, Yb.

7. Вывод в Главе 5 на стр. 114 о том, что «наиболее вероятно, что изменение соотношения концентраций Er к Yb, а также изменение общей концентрации РЗЭ привело к искажению решетки матрицы» следует подтвердить анализом и сравнением структуры полос люминесценции Er и Yb при внутрицентровом возбуждении в 4f-4f полосы Er и Yb, так и при апконверсионном возбуждении с переносом энергии от Yb к Er. И наоборот при изучении структуры полосы свечения Yb при возбуждении в 4f-4f полосах Er.

8. На стр. 36 литературного обзора указано: «В литературе в формуле (1.22) чаще всего используется **(без обоснования)** численный коэффициент, в $\pi/2$ раз меньший: $4.318 \cdot 10^{-9}$. Чтобы не нарушать единообразия результатов, мы тоже будем пользоваться таким

коэффициентом.» На самом деле такое значение нормировочного множителя обосновано во многих источниках, например, в главе 167 Görller-Walrand, C., & Binnemans, K. (1998). Spectral intensities of f-f transitions. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths на страницах 111 по 114.

9. На мой взгляд следовало бы расширить раздел обзора литературы, посвященный явлению апконверсии, в частности добавить подробное объяснение различных механизмов апконверсии и сравнение их эффективности, хотя бы во фторидных матрицах и молибдатах. Вместе с тем часть обзора, связанную с исторически очерком и применением редкоземельных ионов, можно было бы значительно сократить без потери целостности диссертации.

10. Также имеется ряд замечаний по оформлению и описанию экспериментальных результатов:

а) рисунок 3.4 слабо прокомментирован в тексте, неясно, что означает стрелка в области 458 нм и размерность μm^2 для поглощения по оси ординат;

б) на рисунке 1 автореферата имеется подпись «Зависимость десятичной молярной экстинкции иона неодима от волнового числа в кристалле $\delta\text{-BiVO}_6$ для двух основных ориентаций поляризации света». На самом деле на рисунке приведена зависимость коэффициента поглощения от длины волны (спектр поглощения). Также нет ссылки на этот рисунок в тексте автореферата.

в) На стр. 81 указано, что ионы иттербия характеризует «малый стоксов сдвиг». Неясно, что имеется ввиду, при возбуждении люминесценции в полосах 4f-4f переходов Стоксов сдвиг и так небольшой. Если речь идет о наиболее эффективном возбуждении 4f-4f люминесценции таких ионов в полосах 4f-5d или в полосе с переносом заряда, то Стоксов сдвиг здесь значителен.

г) На стр.84-85 (рис. 4.4) упоминается длина волны накачки. Более корректно употреблять термин длина волны возбуждения. Также на стр. 85-86 и далее, в том числе на рис. 4.5 и 4.6, приводятся графики "перестройных" и "перестройных кривых. Более удачно было бы их называть их спектром возбуждения апконверсионной люминесценции. С помощью ксеноновой или мощной галогенной лампы можно было бы снять этот спектр более аккуратно и в более широком спектральном диапазоне.

11. Имеются неточности при оформлении формул, таблиц и рисунков:

а) на рис. 4.7 содержится ошибка в величине мощностей возбуждения (указаны Вт, а должны быть мВт);

б) на рис. 4.3, 5.1, 5.3, 5.5, 5.6, 5.7 в таблице 4.1. подписи выполнены на английском языке;

в) в формуле 2 автореферата не указано, что такое A , в таблице 1, что такое k_{IF} , f_{IF} , I_{IF} .

12. В тексте диссертации и автореферата имеются опечатки, стилистические и грамматические ошибки, а также неудачно построенные фразы:

а) неоправданно часто употребляются англицизмы (XRD вместо РФА, слово хост и т. п.);

б) в русскоязычных текстах десятичная часть в числе отделяется запятой, а не точкой;

в) на странице 81 указано, что кристаллы были выращены методом «Бриджмэна – Стокбарджера», тогда как правильное название метода - метод Бриджмена-Стокбаргера;

г) имеются неудачные обороты:

- на стр. 34 «Если переход не сильный»
- стр. 39 «штарковых компонент терма»; «реальном возбуждении электронных уровней»
- стр. 47 «фиктивная подкладка»
- стр. 65 «для которого коэффициент поглощения ... близок к максимуму для этого перехода»
- на стр. 97 «Перестроичные кривые апконверсионной люминесценции для CSF: E_g максимизируется»; «логорифмической зависимости»;
- на стр. 107 «спектры люминесценции ... обладают сильной полосой» и т.п.

д) часто упоминаются неудачные на мой взгляд «прозвища» полос люминесценции: «красная полоса», «зеленая линия», «отношение зеленого к красному» на стр. 107-108. Неясно, то ли речь идет о спектральном диапазоне, в котором находится данная полоса, то ли о ее цвете на графике;

е) на стр. 108 встречается непонятное сокращение «Эр» во фразе «более высокого коэффициента поглощения по сравнению с Эр».

Эти замечания **не влияют** на общую **положительную** оценку выполненной работы и **не ставят** под сомнение основные выводы диссертации. Практическая и научная значимость исследования оптических свойств новых кристаллических материалов, которые могут найти широкое применение в качестве лазерных сред и апконверсионных люминофоров, **не вызывает сомнений**. Выводы, изложенные в диссертации, **обоснованы**.

По материалам диссертации опубликовано четыре статьи в рецензируемых журналах первого и второго квартилей международных систем цитирования (библиографических баз) Web of Science и Scopus,

таких как Optical Materials и Dalton Transactions, что характеризует мировой уровень проведенных в диссертационной работе исследований. Работа прошла апробацию на профильных ведущих всероссийских и международных конференциях.

Автореферат правильно отражает содержание диссертации. Диссертация **соответствует** паспорту специальности 01.04.05 — оптика и содержит новые результаты. Материал, приведенный в диссертации, хорошо логически структурирован и подробно изложен, что позволяет использовать его и в учебных целях. Данная работа может быть использована в образовательном и научно-исследовательском процессе в Иркутском государственном университете, Томском политехническом университете (ТПУ), научных институтах Российской академии наук, Уральском Федеральном университете, физическом факультете МГУ, НИИЯФ МГУ, НИ МИСИС и в других организациях, занимающихся поиском и исследованием оптических материалов, активированных редкоземельными ионами.

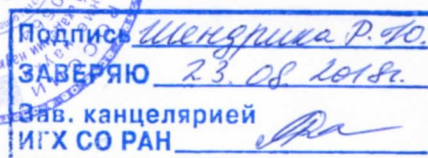
Считаю, что диссертационная работа **«Спектры поглощения, люминесценции и апконверсионные свойства редкоземельных ионов в боратах, фторидах и молибдатах»** в целом представляет собой законченный научный труд, в котором содержится решение задачи, имеющее существенное значение для оптической спектроскопии кристаллических материалов, активированных редкоземельными ионами. Основные результаты работы опубликованы в зарубежных журналах, рекомендованных ВАК. Работа удовлетворяет требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор Денис Андреевич Иконников **заслуживает** присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05 — оптика.

Старший научный сотрудник
Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Института Геохимии им. А. П.
Виноградова Сибирского отделения
Российской академии наук (ИГХ СО
РАН),
кандидат физико-математических наук по
специальности 01.04.07 — физика
конденсированного состояния,
664033 Иркутск Фаворского 1а,
ИГХ СО РАН т. 8-3952-511462
r.shendrik@gmail.com

23 августа 2018 г.



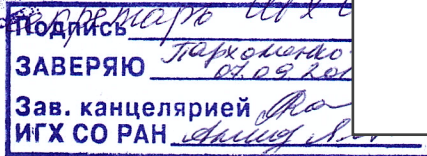
Оман Юрьевич
Шендрик



СПИСОК

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

1. Shalaev, A.A.; Shendrik, R.; Myasnikova, A.S. et al. Luminescence of BaBrI and SrBrI single crystals doped with Eu^{2+} . // Optical Materials, 79, pp. 84-89, 2018, doi: [10.1016/j.optmat.2018.03.017](https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.03.017)
2. Sofich, D.; Tushinova, Yu.L.; Shendrik, R. et al. Optical spectroscopy of molybdates with composition $\text{Ln}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ (Ln: Eu, Tb). // Optical Materials, 81, pp. 71-77, 2018, doi: [10.1016/j.optmat.2018.05.028](https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.05.028)
3. Shendrik, R; Shalaev, AA; Myasnikova, AS et al. Optical and structural properties of Eu^{2+} doped BaBrI and BaClI crystals. // Journal of Luminescence, 192, pp. 653-660, 2017, doi: [10.1016/j.jlumin.2017.07.059](https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.07.059)
4. Sizova, T Yu; Veslopolova, V Yu; Shendrik, R Yu et al. Divalent rare-earth ions Pr, Sm, Ho, Er, Tm, and Yb in crystals of alkaline-earth fluorides. // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics, 81 (9), pp. 1090-1093, 2017, doi: [10.3103/S1062873817090234](https://doi.org/10.3103/S1062873817090234)
5. Сизова, Т.Ю.; Веслополова, В.Ю.; Шендик, Р.Ю. et al. Двухвалентные редкоземельные ионы: Pr, Sm, Ho, Er, Tm, Yb в кристаллах щелочноземельных фторидов. // ИЗВЕСТИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ, 81 (9), pp. 1210-1214, 2017, doi: [10.7868/S0367676517090095](https://doi.org/10.7868/S0367676517090095)
6. Shendrik, R; Myasnikova, AS; Radzhabov, EA et al. Spectroscopy of divalent rare earth ions in fluoride crystals. // Journal of Luminescence, 169, pp. 635-640, 2016, doi: [10.1016/j.jlumin.2015.06.055](https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.06.055)
7. Radzhabov, EA; Shendrik, R Yu Anomalous europium luminescence in LaF_3 .// Radiation Measurements, 90, pp. 80-83, 2016, doi: [10.1016/j.radmeas.2016.02.012](https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2016.02.012)
8. Shendrik, R.; Myasnikova, AS; Sizova, T Yu et al. Luminescence of photochromic centers in calcium fluoride crystals doped with Lu^{3+} ions. // Radiation Measurements, 90, pp. 127-131, 2016, doi: [10.1016/j.radmeas.2015.12.042](https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2015.12.042)
9. Sizova, T; Radzhabov, E; Shendrik, R et al. Study of Nd^{2+} absorption in x-irradiated CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 crystals. // Radiation Measurements, 90, pp. 68-70, 2016, doi: [10.1016/j.radmeas.2016.02.016](https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2016.02.016)



Тархонеева