

УТВЕРЖДАЮ:

Директор Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Института химии им. А. П. Виноградова
Сибирского отделения Российской академии наук (ИГХ СО РАН),
д.г.м.н. _____ А.Б.Перепелов

« 05 » 09 2018 г.



ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу Марии Сергеевны Киселевой «Кинетика пострадиационных процессов в оптических материалах с подвижными дефектами», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния».

Диссертационная работа М.С. Киселевой посвящена изучению и моделированию кинетики оптических спектров (поглощения, свечения) ряда оптических материалов, таких как дигидрофосфатов калия KH_2PO_4 (KDP) и аммония $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (ADP), боратов лития - тетраборат лития $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (LTB), триборат лития LiB_3O_5 (LBO) и двойной ортоборат лития-гадолия $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3$ (LGBO). Кристаллы KDP, ADP являются известными нелинейными материалами для лазерной техники, что обуславливает интерес к изучению их люминесцентных свойств. Поэтому тема диссертационной работы представляется актуальной.

В результате проведенных исследований автором получены и проанализированы спектрально-кинетические параметры люминесценции большого ряда кристаллов в диапазоне температур 80-600 К и временном интервале (10 нс -10 с).

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Материал работы изложен на 149 страницах, содержит 40 рисунков и 6 таблиц. Список используемой литературы включает 118 наименований.

Во введении приводится обоснование актуальности темы, сформулированы цели и задачи работы.

Первая глава диссертации является обзорной. В ней приведен обзор накопленных данных по структуре и свойствам кристаллов. Рассматриваются оптические свойства кристаллов, проблемы стойкости материалов в поле ионизирующей радиации, создание и преобразование радиационных дефектов. Суммируются известные процессы релаксации после импульсного облучения, которые в определенной степени контролируются туннельным переносом электрона между созданными электронными и дырочными центрами. Формулируется цель диссертационной работы как исследование пострадиационной релаксации радиационных дефектов (10 нс -10 с) в материалах (ADP, KDP, LBO, LTB, LGBO) с подвижными катионами малого радиуса путем применения времяразрешенной спектроскопии и методов вычислительной физики.

Вторая глава содержит описание объектов исследования и методов их аттестации. Кристаллы дигидрофосфатов аммония (ADP) и калия (KDP) были выращены в Иссък-Кульском государственном университете, монокристаллы боратов лития (LBO, LTB и LGBO) оптического качества были синтезированы в Институте геологии и минералогии СО РАН, кристалловолоконные образцы ортобората лития-гадолиния LGBO:Ce были синтезированы с помощью μ -PD метода микровытягивания И.Н. Седуновой в Лионском университете (г. Лион, Франция).

Приводятся сведения об измерительном оборудовании и методах обработки полученных экспериментальных результатов. Подробно описываются импульсные методы оптических измерений. Исследования импульсной люминесцентной и оптической абсорбционной спектроскопии с наносекундным временным разрешением при возбуждении электронным пучком выполнено нами в Национальном исследовательском Томском политехническом университете (г. Томск). Для феноменологического анализа пострадиационных процессов разработана математическая модель с использованием уравнения Смолуховского для корреляционной функции разнотипных дефектов. Модель использована для анализа измеренных кинетических кривых.

Третья глава посвящена импульсной абсорбционной спектроскопии кристаллов дигидрофосфатов калия KDP (KH_2PO_4) и аммония ADP ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) при возбуждении электронным пучком наносекундной длительности. На временной зависимости уменьшения наведенной оптической плотности выделяются два участка — начальный гиперболический и конечный — экспоненциальный. Моделирование с учетом туннельного переноса электрона между электронными и дырочными дефектами и с учетом диффузии хорошо описывает экспериментальные данные.

В четвертой главе проведено исследование спектров и кинетики короткоживущего оптического поглощения кристаллов LBO и LTB при комнатной температуре. В отличие от результатов предыдущей главы не обнаружено отчетливо выделяющихся туннельного и диффузионного участков на временной зависимости наведенной оптической плотности кристаллов LBO и LTB. Но и в этом случае экспериментальные кривые хорошо описываются разработанной моделью учитывающей туннельные и диффузионные процессы.

В пятой главе представлены, на мой взгляд, наиболее интересные результаты исследования кристаллов ортобората лития-гадолиния $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3$ методами импульсной абсорбционной и люминесцентной спектроскопии при разных температурах. Наблюдаемые два участка уменьшения оптической плотности в интервале времен от 10^{-8} до 10 секунд удается описать разработанной моделью туннельно-диффузионных процессов.

В качестве **замечаний** к работе следует отметить следующие:

1. В тексте диссертации обсуждается (стр. 66 и в др. местах) связь подвижности собственных дефектов с температурой Кюри. В связи с этим возникает вопрос, как влияет фазовый переход в KDP вблизи точки Кюри (123K для KDP) на оптические спектры и в частности на кинетику.

2. В тексте диссертации неоднократно упоминается о законе Беккереля затухания свечения. Неплохо бы в обзорной главе дать его формулировку и показать границы применимости.
3. На стр. 108 параграф 5.3 сообщается, что «Согласно современным представлениям [58, 112]: при легировании кристаллов LGBO примесные ионы церия могут входить в решетку в двух зарядовых состояниях: Ce^{3+} и Ce^{4+} .» В то же время в ссылке [112] (Соломонов В.И., Михайлов С.Г., Импульсная катодолюминесценция и ее применение для анализа конденсированных веществ. Екатеринбург: УрО РАН, 2003. 183с.) нет упоминания о Ce^{3+} Ce^{4+} . Возможно перепутана также ссылка [79].
4. Защищаемое положение 4 о плотностном эффекте в ADP и KDP в тексте диссертации подтверждается только рисунком 3.2б для KDP. Для обоснования этого положения следовало бы привести более полные экспериментальные результаты.
5. В диссертации предполагается, что в одном из механизмов передачи энергии участвуют четырехвалентные ионы церия. Какими методами подтверждается их наличие в исследуемых кристаллах (например XANES и регистрация полосы с переносом заряда в спектрах поглощения)? Возможно ли вырастить кристаллы, в которых еще до облучения будут присутствовать центры Ce^{4+} , например, как в других оксидных кристаллах LuGAG, LuAG, LSO и т.п. путем соактивации их двухвалентными ионами металлов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+})?

Замечания по рисункам

1. На многих рисунках (Рис.3.1, и других) указан критерий FOM качества аппроксимации экспериментальных данных расчетными кривыми. В то же время другие важные детали измерений (материал, длина волны, температура, время после импульса возбуждения) не всегда указаны в подписи к рисунку или указаны только в тексте.
2. На Рис. 5.3 показана кривая уменьшения наведенного нормированного оптического поглощения кристалла LGBO в большом временном диапазоне от 10^{-8} с до 10с. При этом экспериментальные результаты имеются для диапазона 10^{-8} - 10^{-5} секунд и $5 \cdot 10^{-3}$ -10 секунд. Не описано как осуществлялась стыковка между этими временными интервалами, которая может повлиять на параметры аппроксимирующей расчетной кривой. Это же замечание касается и Рис. 5.9.
3. В подписи к рис. 5.11 (и рисунку 5 в автореферате) нет расшифровки уровней дефектов a, b, c, d. Непонятно почему основные состояния Ce^{3+} и Ce^{4+} находятся на одном расстоянии от верхнего края валентной зоны.
4. На Рис 3.2б из сравнения предшествующего текста и подписи к рисунку не вполне понятно, к каким длинам волн относятся кривые 1 и 2, имеющие различные наклоны.

5. На стр. 105 указывается с что «При воздействии электронным пучком наносекундной длительности на кристалл LGBO:Ce наблюдается яркая катодоллюминесценция. ». Тем не менее, спектры люминесценции на стр. 106 не являются гладкими, как следовало бы ожидать для яркой люминесценции.
6. На Рис. 5.10 приведены расчетные кривые, неясно, что обозначено на них точками. К тому же в тексте работы этот рисунок не обсуждается

Высказанные замечания не влияют на высокую оценку диссертационной работы. Некоторые из них являются скорее рекомендациями для будущих исследований.

Полученные в диссертации основные результаты и сделанные выводы свидетельствуют о выполнении поставленных задач, об их значимости для фундаментальной и прикладной науки.

Диссертационная работа М.С. Киселевой имеет элементы **научной новизны** и востребованную **практическую значимость**. Основные результаты и выводы надежно обоснованы и апробированы на Международных и Региональных научно-технических конференциях. Они опубликованы в виде 9 статей в рецензируемых российских и зарубежных научных журналах. Обоснованность и достоверность полученных М.С. Киселевой научных результатов определяется большим объемом экспериментальных и модельных исследований целого ряда кристаллов (KN_2PO_4 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$, LiB_3O_5 , $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3$). Достоверность результатов не вызывают сомнений, результатами теоретического моделирования хорошо описывают полученные различными методами экспериментальные данные. Автореферат диссертации отражает ее содержание. Структуризация диссертационной работы, ее стиль изложения и качество оформления находятся на высоком уровне. Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния».

В целом диссертационная работа М.С. Киселевой безусловно удовлетворяет требованиям, предъявляемым ВАК к кандидатским диссертациям (п.9 Положения о присуждении ученых степеней), а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния».

Отзыв составил:

Доктор физ.-мат. наук

Зав. лабораторией физики монокристаллов

Тел. 8-3952- 511466, e-mail-eradzh@igc.irk.ru

Отзыв рассмотрен на семинаре лаборатории физики монокристаллов 04.09.2018 протокол 9.

Отзыв одобрен в качестве отзыва ведущей организации на заседании Ученого совета Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН, расположенного по адресу- 664033 г. Иркутск ул. Фаворского 1а. " 05" 09 2018г. протокол 7 .

Ученый секретарь совета, ИГХ СО РАН, к.х.н.

Тел. сл. 8(3952) 511468

e-mail- irarp@igc.irk.ru

Ирина Юльевна Пархоменко