

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Жидкова Ивана Сергеевича «ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И РАДИАЦИОННО-ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СВИНЦОВО-СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 «Физика конденсированного состояния»

Актуальность. Изучение закономерностей радиационного дефектообразования и особенностей электронного строения для аморфных материалов является актуальной задачей физики конденсированного состояния. Это связано, в первую очередь, с их широким практическим использованием в оптических и оптико-электронных приборах, работающих в интенсивных радиационных полях (волоконные световоды, активные лазерные среды, сцинтилляционные детекторы). Понимание механизмов образования дефектов и электронных возбуждений в аморфной матрице, идентификация природы центров свечения осложнено многообразием факторов, влияющих на оптические, спектрально - люминесцентные свойства некристаллических материалов. Данная область физики конденсированного состояния требует развития и экспериментальных подходов, и методов математического моделирования для полного описания комплекса свойств в материалах сложного состава. Потому тематика диссертации является, несомненно, актуальной, соответствует перспективным направлениям исследований, что подтверждается развитием нанотехнологий и нанофотоники, где определяющую роль играют квантово-размерные эффекты.

Целью работы Жидкова И.С. является комплексное изучение природы и закономерностей образования радиационных дефектов и локализации электронных возбуждений в свинцово-силикатных стеклах под действием высокоэнергетических излучений.

В работе были поставлены задачи исследования рентгено-спектральных, радиационно-оптических свойств промышленных и модельных свойств бинарных свинцово-силикатных стекол в широкой области составов, изучения влияния окиси бериллия на энергетическую структуру и на устойчивость к нейтронному излучению стекол системы BeO-PbO-SiO_2 .

Для решения поставленных задач автором были использованы методики рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, оптической абсорбционной спектроскопии с временным разрешением, электронного парамагнитного резонанса, исследовались рентгеновские эмиссионные и абсорбционные спектры на источнике синхротронного излучения ALS (г. Беркли, США), фотолюминесцентная спектрометрия (экспериментальная станция SUPERLUMI, Гамбург, Германия); проводилось моделирование электронной структуры кристаллических соединений, структурные элементы которых могут присутствовать в свинцово-силикатной матрице.

Поставленная цель в работе достигнута. Основные результаты работы сформулированы в виде защищаемых положений и выводов:

1. Трансформация ближнего порядка в структуре модельных стекол PbO-SiO_2 при переходе в многосвинцовую область, определяемая изменением соотношения фрагментов Pb-O-Si и Pb-O-Pb , приводит к смешиванию электронных $\text{Pb}6s$ - и $\text{NBO}2p$ -состояний в верхней части валентной зоны.
2. Воздействие импульсных пучков электронов приводит в стеклах PbO-SiO_2 к формированию короткоживущих и стабильных центров окраски, которые образуются вследствие кратковременного нарушения связи NBO-Pb и пространственного разделения, термализации и последующей стабилизации возбужденных электронов и дырок в хвостах локализованных состояний.
3. Структурно-энергетическая модель стеклообразной системы BeO-PbO-SiO_2 , основана на представлении, что BeO проявляет двойственную функцию: в области малых концентраций формируются структурные единицы $[\text{BeO}_4]^{6-}/\text{Pb}^{2+}$, при содержании более 15 мол. % BeO образуются трёхкоординированные атомы кислорода, что обеспечивает сложную модификацию энергетического спектра электронных состояний стекла.
4. Эффект повышения радиационной стойкости к корпускулярному воздействию PbO-SiO_2 стекол при легировании оксидом бериллия обеспечивает сохранение области оптической прозрачности, степени структурного беспорядка и определяется внедрением и стабилизацией $[\text{BeO}_4]^{6-}$ тетраэдров в полимеризованную кремнекислородную подрешетку стекла.

Также одними из значимых результатов являются исследования влияния нейтронного облучения на ширину запрещенной зоны бериллий-содержащих стекол.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций.

Защищаемые положения достаточно обоснованы. Выводы подтверждены многоплановыми экспериментальными данными, теоретическими оценками, согласованностью с литературными данными и общепринятыми физическими моделями. Для аргументации положений автором, в том числе, использованы «модельные», хорошо контролируемые системы, и анализ свойств стеклообразующих компонентов в «свободном» виде. Достоверность полученных результатов обеспечивается комплексным подходом к постановке исследований, использованием взаимодополняющих апробированных методов, применением современного аттестованного оборудования и не вызывает сомнений.

Диссертация содержит обстоятельный литературный обзор по энергетическому строению свинцово-силикатных стекол, электронной структуре силикатов свинца, по процессам дефектообразования в данных системах. Автор диссертации в достаточной степени владеет методами анализа и систематизации данных.

Новизна и практическая значимость результатов. В работе получены новые результаты, имеющие научную и практическую значимость.

1. Посредством современных методов уточнен вклад кислородных состояний в края энергетических зон силикатов свинца в широкой области составов.

Важнейшую роль в энергетической структуре оксидных стекол играют кислородные состояния. Влияние соотношения стеклообразующих компонентов, установление роли кислорода в формировании края энергетических зон является научнозначимым результатом.

2. Предложена схема излучательной релаксации с участием переходов $Pb6p \rightarrow Pb6s$ и $Pb6p \rightarrow O2p$ в свинцово-силикатных стеклах.

Идентификация собственных центров свечения в стекле – достаточно сложная задача. Предложенный автором механизм может быть перенесен на другие подобные системы и поможет продвинуться в понимании процессов свечения в некристаллических материалах.

3. Впервые изучена природа, структура и механизм релаксации короткоживущих дефектов, образующихся при воздействии мощным электронным пучком в свинцово-силикатных стеклах.

Короткоживущие радиационные дефекты часто «выпадают» из поля зрения исследователей, хотя при этом играют немаловажную роль в процессах эволюции электронных возбуждений. В стеклообразных системах механизмы создания и релаксации короткоживущих дефектов (переходное поглощение) изучены весьма слабо. Полученные результаты для свинцово-силикатных являются новыми и своевременными.

4. Установлена роль Ве в тройной систем $BeO-PbO-SiO_2$. На основе структурно-энергетической модели интерпретирован комплекс люминесцентно-оптических, рентгеноэлектронных и радиационных свойств. В рамках модели предложен механизм повышения радиационно-оптической устойчивости стекол $BeO-PbO-SiO_2$ по отношению к нейтронному воздействию.

Полученные в работе закономерности по влиянию состава стекла, условий нейтронного и электронного облучения, температуры на спектрально-люминесцентные и радиационно-оптические свойства будут использованы при разработке радиационно-стойких и/или радиационно-чувствительных функциональных материалов оптоэлектроники и активных лазерных сред. Это определяет практическую ценность работы в целом. Кроме того, несомненно практически значимыми являются результаты исследования промышленных серий стекол ТФ, которые будут полезны непосредственно для решения прикладных задач при обосновании выбора марок стекла.

Результаты научной работы, выносимые на защиту апробированы на 4-х международных и всероссийских конференциях, опубликованы в 4-х статьях из списка ВАК. Автореферат диссертации соответствует ее содержанию.

Замечания по диссертационной работе:

1. Не достаточно обоснован 4-й пункт в постановке задачи, связанный с исследованием бериллийсодержащих стекол.

2. Обнаруженный факт изменения временных параметров кинетики затухания с изменением энергии кванта в стекле ТФ-103 (рис. 3.6) не обсуждается в работе. Кинетика описана суммой трех экспоненциальных компонент, при этом время затухания длинновременного компонента (τ_3) меняется почти в два раза на краю полосы и в области максимума. Возможно, в данном случае выбран не совсем верный способ описания кинетики.

3. Для исследуемых в главе 3 промышленных стекол ТФ приведен только диапазон изменения содержания свинца (20-40 мол.%). При этом обсуждается зависимость спектральных, радиационно-оптических свойств в зависимости от концентрации РbО (например, рис. 3.10). Отсутствие этих данных затрудняет восприятие и интерпретацию результатов, особенно связанных с трансформацией структуры стекла.

4. При исследовании поведения края фундаментального поглощения автор утверждает о параллельном сдвиге края поглощения для стекла марок ТФ1-4, и изменении наклона для марок ТФ-5, ТФ-10. Однако, согласно рис. 3.10, кривые оптического поглощения для ТФ-3, ТФ-7 практически сливаются. Этот факт требует уточнения.

5. При исследовании люминесценции, края фундаментального поглощения, радиационных центров окраски была использована различная номенклатура образцов: образцы ТФ-1, ТФ-7, ТФ-8 использованы в части экспериментов. Подобная ситуация наблюдается и для образцов серии ТФ-100.

6. Аппроксимации спектра короткоживущего поглощения (рис. 3.14) гауссовыми составляющими была проведена только для образца ТФ-10. При этом для спектра ТФ-3 наблюдается явное смещение максимума интенсивности. Не ясно также, по какой причине в этом разделе кинетики спада оптической плотности приведены для других марок стекла – ТФ-102 и ТФ-105.

7. Имеются недостатки в оформлении работы:


рис. 3.16 не пропечатаны марки стекла в подписях к графикам; неоднократно встречается слитное написание слов, либо слова и символа какой-либо величины: стр. 13, 26, 35, 76, 103, 105, 166; стр. 142 - ошибка в подписи к рис.6.17; стр. 98-100 – повторение строки текста.

Отмеченные недостатки не влияют на высокую в целом оценку работы.

Работа диссертанта вносит существенный вклад в решении проблемы изучения процессов дефектообразования и локализации электронных возбуждений в неупорядоченных матрицах.

Диссертация Жидкова Ивана Сергеевича является законченной научно-исследовательской работой в области физики стеклообразного состояния и взаимодействия излучения с веществом и по совокупности полученных при ее выполнении результатов отвечает требованиям ВАК к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, а ее автор Жидков Иван Сергеевич заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Официальный оппонент
Кандидат физико-математических наук,
доцент кафедры лазерной
и световой техники Томского
политехнического университета
634050 г. Томск, пр. Ленина 30
Тел. 89059925509, elp@tpu.ru

 Е.Ф. Полисадова
Елена Федоровна

Подпись официального оппонента заверяю:
Ученый секретарь университета

 О.А. Ананьева



16 июня 2014 г.

Вх. № 05-19/1-93
от 23.06.14 г.