

## **Отзыв официального оппонента**

Пухова Константина Константиновича

о диссертации Скачедуба Александра Валерьевича

«Спектроскопические и структурные параметры оптических кристаллов вольфраматов и молибдатов щёлочноземельных металлов, активированных ионами неодима и эрбия», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05 – оптика

Диссертационная работа Скачедуба Александра Валерьевича посвящена выявлению связи состав-структура-свойство в оптических монокристаллах вольфраматов и молибдатов щёлочноземельных металлов, активированных ионами неодима и эрбия. Кристаллы, активированные редкоземельными ионами, широко применяются как активные элементы кристаллических лазеров и далеко не исчерпали свой потенциал. Использование кристаллохимического подхода позволяет минимизировать временные и финансовые затраты на пути создания высокоэффективной новой лазерной среды. В идеале этот метод открывает возможность предсказания свойств среды без необходимости её трудоёмкой физической реализации. В основе данного метода и диссертационной работы лежит установление закономерностей изменения оптических свойств среды в зависимости от состава и симметрии ближайшего окружения примесных ионов. Выбранные диссертантом монокристаллы оксидов со структурой шеелита обладают необходимыми механическими и тепловыми свойствами для реализации высокоэффективной лазерной среды. Всё вышеуказанное свидетельствует о несомненной актуальности темы диссертации Скачедуба А.В.

Диссертационная работа изложена на 125 страницах машинописного текста, включает 63 рисунка и 39 таблиц, библиографический список цитируемой литературы из 116 наименований, и два приложения. Работа построена классическим образом и состоит из введения, четырёх глав, заключения и двух приложений.

## Краткий анализ содержания диссертации.

Во **введении** диссертации обосновывается актуальность работы и в качестве основной цели работы заявляется установление закономерностей оптических, спектральных свойств монокристаллов щёлочноземельных металлов со структурой шеелита и их структурных параметров. Для достижения заявленной цели сформулированы основные задачи:

1) Исследовать поляризованные спектры поглощения монокристаллов  $\text{SrW}(\text{Mo})\text{O}_4$  и  $\text{PbWO}_4$ , активированных трёхвалентными редкоземельными ионами, в оптическом диапазоне от 400 до 950 нм.

2) На основе полученных в работе спектров поглощения вычислить силы линий оптических электронных переходов в редкоземельных ионах, находящихся в кристаллической матрице монокристаллов  $\text{SrW}(\text{Mo})\text{O}_4$  и  $\text{PbWO}_4$ . Основываясь на полученных данных о силах линий, рассчитать параметры интенсивности ( $\Omega_t$ ) известной теории Джадда-Офельта.

3) Произвести измерения поляризованных спектров и кинетик люминесценции монокристаллов  $\text{SrW}(\text{Mo})\text{O}_4$ , активированных ионами неодима и эрбия. Используя данные, полученные из спектров и кинетик люминесценции, рассчитать значения коэффициентов ветвления люминесценции, пиковых сечений излучения, радиационные времена жизни уровней и скоростей электронных переходов между соответствующими энергетическими уровнями ионов неодима и эрбия.

4) Используя данные рентгеноструктурного анализа, рассчитать стереоатомные параметры (межатомные расстояния, радиусы сферических доменов, объёмы полиэдров Вороного-Дирихле, степени их сферичности и т.д.) для атомов Ca, Sr, Pb, Ba и O в монокристаллах вольфраматов и молибдатов со структурой шеелита.

**Первая глава** диссертации является обзорной. В ней рассмотрены основные известные данные о структуре оптических кристаллов вольфраматов и молибдатов

щёлочноземельных металлов со структурой шеелита и их основные физико-химические свойства. Описаны классические (ковалентные, ионные типы связей, валентное усилие) и новые (метод пересекающихся сфер и метод полиэдров Вороного-Дирихле) способы исследования межатомного взаимодействия. В диссертации автор делает упор на новые методы исследования и приводит их подробное описание. Во второй половине первой главы автор рассматривает известные теоретические сведения об интенсивностях спектральных полос в спектрах оптических материалов, активированных редкоземельными ионами, и даёт подробное изложение теории Джадда-Офельта. В конце первой главы приводятся сведения о технологических приёмах и методах получения крупных оптических монокристаллов со структурой шеелита, исходные составы шихты и условиях роста исследуемых монокристаллов вольфраматов и молибдатов щёлочноземельных металлов.

**Вторая глава** содержит теоретико-методологическую часть диссертации. Автором приводится использованная методика регистрации спектров поглощения, описаны общие литературные сведения о механизмах электронных излучательных переходов в ионах, находящихся в кристаллическом поле. В конце раздела приводятся рабочие формулы, с помощью которых производились все спектроскопические расчёты в диссертационной работе.

В **третьей главе** приведены основные результаты диссертационного исследования. В начале главы автором приводятся измеренные поляризованные спектры поглощения монокристаллов вольфраматов и молибдатов стронция, активированных ионами неодима. Далее, на основе приведённых спектров, рассчитаны силы линий электронных переходов в ионах неодима между соответствующими уровнями. Автор, используя полученные значения сил линий и применяя метод наименьших квадратов, произвел расчёт параметров интенсивности Джадда-Офельта ( $\Omega_t$ ) для активированных монокристаллов вольфраматов и молибдата стронция. Автор произвёл анализ изменения значений

параметров интенсивности в зависимости от концентрации неодима, концентрации и сорта соактиватора, компенсирующего избыточный заряд ионов неодима. Автор показал, что высокие значения параметров интенсивности, в расчёте которых учитывались сверхчувствительные переходы ионов неодима, связаны с наличием низкосимметричных оптических центров. Сделан вывод, что точечная симметрия окружения позиции, которую занимают редкоземельные ионы в кристаллах вольфраматов со структурой шеелита при замещении атомов стронция, в некоторых случаях редуцирует ниже симметрии  $S_4$ . Отметим, что проведенное исследование зависимости параметров интенсивности от концентрации активатора целесообразно для определения наиболее оптимальной концентрации. Подобные исследования могут быть использованы для прогнозирования и оценки потенциала новых лазерных кристаллов, активированных редкоземельными ионами.

В середине третьей главы автором приводятся спектры и кинетики люминесценции  $\text{SrW}(\text{Mo})\text{O}_4: \text{Nd}^{3+}$  (переходы  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{x/2}$ ), для концентраций неодима 1 и 2% (от атомов стронция) и различных соактиваторов ( $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Ta}^{5+}$ ). Далее автором приводятся значения параметров вынужденного излучения, скоростей переходов, коэффициентов ветвления люминесценции, квантовой эффективности. Анализируя полученные значения, автор заключает, что использование тантала в качестве соактиватора, компенсирующего избыточный электрический заряд ионов неодима в кристаллах вольфраматов стронция, не оказывает негативного влияния на спектроскопические и люминесцентные параметры исследуемых кристаллов.

В последней части третьей главы автором приведены аналогичные вычисления сил линий электронных переходов и параметров интенсивности для кристаллов вольфраматов свинца, активированных ионами эрбия. Исследованы зависимости от концентрации ионов эрбия параметров интенсивности, вероятностей электронных переходов, радиационных времён жизни возбуждённых мультиплетов и пиковые сечения излучения. Исходя из полученных результатов, автор заключает, что увеличение значений вероятностей переходов между мультиплетами эрбия при увеличении его концентрации в кристаллах вольфраматов свинца, связано с возрастанием параметра  $\Omega_2$  от 7,30 до  $8,50 \times 10^{-20}$

см<sup>2</sup> (концентрации эрбия 0,3 и 0,5 ат.% соответственно). Это изменение параметров интенсивности  $\Omega_2$  в данном концентрационном ряду автор связывает с увеличением оптических центров эрбия, имеющих симметрию окружения ниже симметрии  $S_4$ , что обусловлено большой разницей ионных радиусов (около 25%) свинца и эрбия.

**Четвёртая глава** является завершающей. В ней рассматриваются результаты стереоатомного анализа монокристаллов вольфраматов и молибдатов щёлочноземельных металлов со структурой шеелита с помощью новых методов исследования межатомного взаимодействия. Автором впервые выведены закономерности изменения стереоатомных параметров в зависимости от состава исследуемых монокристаллов со структурой шеелита. Автором делается вывод, что при повышении ковалентности связи также происходит перенос электронной плотности от лиганда к иону щёлочноземельного металла, что приводит к уменьшению радиуса  $R_{СД}$  сферического домена лиганда и увеличению  $R_{СД}$  иона щёлочноземельного металла и соответствующим изменениям в объемах пересечений, что согласуется со сведениями, полученными авторами других подобных работ.

#### **Замечания по диссертации.**

1) Во Введении указано (стр. 6), что для осуществления высокоэффективной лазерной генерации необходимо использовать кристаллические матрицы с очень коротким фононным спектром, что позволяет свести к минимуму безызлучательные потери. Это заявление излишне категорично. Например, для эффективной генерации на ионах эрбия нужны матрицы с протяженным фононным спектром для тушения промежуточных уровней.

2) Неверно утверждение (стр. 6): «Известно, для того, чтобы не происходило тушение люминесценции, максимальная энергия фононов в кристалле, не должна быть больше 400 см<sup>2</sup> [10]». (400 см<sup>2</sup> – очевидная опечатка, д.б. 400 см<sup>-1</sup>, [10] – ссылка на кандидатскую диссертацию Крамущенко Д.Д.) Неясно, почему автор

убеждает читателя довериться мнению Крамущенко Д.Д., тогда как сам им пренебрегает, исследуя активированные оксидные шеелиты (в которых протяжённость фононного спектра превышает  $400 \text{ см}^{-1}$ ) как перспективные лазерные среды. Квантовый выход перехода определяется не абсолютным значением максимальной энергии фононов в кристалле, а отношением энергии перехода к максимальной энергии фононов в кристалле. Физическая значимость этого отношения заключается в том, что оно задаёт минимальное число фононов, необходимых для процесса безызлучательного перехода. Чем больше это число, тем меньше скорость безызлучательного перехода и тем выше конкурентоспособность излучательного перехода.

3) На стр. 82 говорится: «Завышенные значения параметров интенсивности Джадда-Офельта вычисленные в рамках данной работы, при сравнении со значениями, полученными другими авторами других работ [101, 102], возможно, связаны с погрешностями, возникшими в процессе вычисления при использовании неполяризованных спектров поглощения [103] и вследствие допущений, лежащих в основе самой теории Джадда-Офельта.» На мой взгляд, разницей в значениях параметров интенсивности Джадда-Офельта стоит более развернутого обсуждения. В частности, табл. 3.26 следовало бы дополнить данными о температуре, при которой проводились измерения, и о величинах расщеплений мультиплетов, вовлеченных в процедуру определения параметров интенсивности Джадда-Офельта.

4) Диссертация содержит стилистические небрежности. В третьем предложении Введения (стр. 4), и так длинном и сложном, отсутствует сказуемое. В качестве другого примера приведём предложение на стр. 97: «Используя закон Вегарда и программный комплекс ТОPOS, существует возможность производить расчет характеристик полиэдров Вороного-Дирихле ...».

5) На стр. 93 автор отсылает читателя к несуществующему пункту 1.5.1. Раздел 4.2 (стр. 96) начинается со слов «Как указывалось в пунктах 1.5.2 и 1.6. ...». Этих пунктов в диссертации нет.

Указанные замечания не затрагивают основных результатов проведенных исследований и не снижают научной и практической значимости диссертационной работы А.В. Скачедуба. Опубликованные и апробированные на конференциях работы автора (4 из которых опубликованы в журналах, рекомендованных ВАК РФ), а также автореферат диссертации А.В. Скачедуба, правильно и полностью отражают содержание его диссертационной работы.

Диссертация представляет собой научно-квалификационную работу, которая соответствует критериям, установленным Положением о порядке присуждения учёных степеней, утверждённым постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, а её автор Скачедуб Александр Валерьевич заслуживает присуждения ему учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05 – оптика.

Я, Пухов Константин Константинович, принимаю решение о предоставлении моих персональных данных и даю согласие на их обработку ФГБОУ ВПО «КУБАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ».

Ведущий научный сотрудник  
ФГБУН ИОФ им. А.М. Прохорова РАН,  
доктор физико-математических наук,  
старший научный сотрудник, Пухов Константин Константинович.

119991, РФ, Москва, ул. Вавилова, 38  
Телефон: +7(499)503-8376, +7(499)503-8292.  
E-mail: pukhov@lst.gpi.ru

/К.К. Пухов/

Подпись К.К. Пухова заверяю:

Ученый секретарь  
Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН  
к.ф.-м.н.



/С.Н. Андреев/