

ОТЗЫВ

официального оппонента профессора кафедры общей физики
Национального исследовательского Мордовского государственного
университета им. Н.П. Огарева, доктора физико-математических наук,
профессора Рябочкиной Полины Анатольевны по диссертации Пирпоинт

Ксении Александровны на тему

«Исследование спектральных и генерационных свойств оптических
центров ионов Tm и Ho во фторидных кристаллах для лазеров ИК-диапазона»,
представленной на соискание ученой степени кандидата физико-

математических наук по специальности

01.04.21 –Лазерная физика

Твердотельные лазеры двухмикронного диапазона спектра представляют значительный интерес для практических применений в медицине, лидарных системах, для накачки лазеров более длинноволновой области спектра и др. Двухмикронная лазерная генерация получена на переходах ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ ионов Tm^{3+} и ${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ ионов Ho^{3+} в ряде оксидных кристаллов и керамик ($Y_3Al_5O_{12}$, Y_2O_3 , Lu_2O_3 , Sc_2O_3), легированных ионами Tm^{3+} и Ho^{3+} , соответственно.

Наряду с оксидными материалами значительный интерес для лазерной физики представляют фторидные материалы. Кристаллы щелочноземельных фторидов и их твердые растворы с редкоземельными трифторидами, как активные среды твердотельных лазеров, активно и плодотворно исследуются на протяжении последних 50 лет. Вместе с тем, наиболее изученными с точки зрения спектрально-люминесцентных и лазерных характеристик являются фторидные материалы типа флюорита, легированные ионами Nd^{3+} и Yb^{3+} . Спектрально-люминесцентные и генерационные свойства ионов тулия и гольмия во фторидных материалах к настоящему времени являются недостаточно изученными. Кроме того в настоящее время отсутствуют результаты исследований по выявлению особенностей формирования оптических центров редкоземельных ионов во фторидной керамике, полученной методом горячего формования. В соответствии с этим, систематическое исследование спектроскопических и генерационных свойств оптических центров ионов (Tm³⁺) и гольмия (Ho³⁺) во фториде кальция и твердых растворах и керамике на его основе на соответствующих двухмикронных лазерных переходах (${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ ионов Tm^{3+} и ${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ ионов Ho^{3+}), а также изучение влияния неактивной примеси (Y^{3+}) во фториде кальция на центровой состав и спектроскопические свойства центров Tm^{3+} , является актуальным и представляет значительный практический интерес.

Научная новизна работы не вызывает сомнений. Для достижения цели диссертационной работы автором использовались хорошо зарекомендовавшие себя современные экспериментальные и теоретические методы, с использованием которых были проведены исследования спектральных и генерационных свойств оптических центров ионов Tm^{3+} в кристаллах фторида кальция на двухмикронном лазерном переходе. Также выполнен сравнительный анализ спектроскопических свойств оптических центров в оптической фторидной керамике горячего формования на основе фторида кальция и в кристаллах аналогичного состава на лазерном двухмикронном переходе и определены возможности формирования новых оптических центров ионов Tm^{3+} в керамике. Проведено исследование генерационных свойств оптических центров в кристалле фторида кальция и оптической керамике горячего формования на его основе. Исследованы особенности формирования оптических центров ионов Tm^{3+} в кристаллах CaF_2 , солегированных иттрием (Y^{3+}), а также спектроскопические свойства оптических центров ионов Ho^{3+} в кристаллах фторида кальция на лазерном двухмикронном переходе $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$.

В результате выполненных комплексных исследований получены **новые научные результаты**:

1) в кристаллах $CaF_2:Tm^{3+}$ впервые обнаружены новые долгоживущие оптические центры с временем жизни верхнего лазерного уровня $^3F_4 > 100$ мс, изучены их спектры люминесценции на магнитодипольно разрешённом переходе $^1G_4 \rightarrow ^3H_5$ и лазерном двухмикронном переходе $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$, определены спектральные отличия от известных в литературе кубических (O_h) и тетрагональных (C_{4v}) центров;

2) на лазерном двухмикронном переходе $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ впервые выделены спектры люминесценции кластеризованных, долгоживущих и тетрагональных оптических центров ионов Tm^{3+} , измерены времена жизни данных центров на верхнем лазерном уровне 3F_4 . Показана динамика формирования различных оптических центров (кластеризованных, тетрагональных и долгоживущих) с изменением концентрации тулия;

3) впервые продемонстрирована лазерная генерация новых долгоживущих оптических центров ионов Tm^{3+} в кристалле $CaF_2:Tm^{3+}$ на двухмикронном переходе $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ при импульсной накачке лазерным диодом с длиной волны излучения ~ 797 нм;

4) в керамике $CaF_2:Tm^{3+}$, полученной методом горячего формования, впервые обнаружены новые оптические центры иона тулия, исследованы их спектральные свойства на лазерном двухмикронном переходе $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$;

5) впервые показана возможность формирования новых долгоживущих центров ионов Tm^{3+} в кристаллах $CaF_2:Y, Tm$;

б) в кристаллах $\text{CaF}_2:\text{Y},\text{Tm}$ впервые обнаружен ряд новых кластеризованных Tm-Y центров, отличающихся спектрально, но имеющих близкие времена жизни;

7) в кристалле $\text{CaF}_2:\text{Ho}^{3+}$ на двухмикронном переходе $^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$ впервые выделены спектры возбуждения и люминесценции трёх различных (кластеризованного, тетрагонального и кубического) оптических центров с временами жизни ~ 11 мс, ~ 18 мс и ~ 26 мс соответственно.

Применение проверенных физических методик, использование современного оборудования, а также корректные теоретические представления при анализе и интерпретации экспериментальных данных обеспечивают достоверность полученных результатов и обоснованность научных положений и выводов.

Результаты, выводы и положения диссертационной работы прошли апробацию на конференциях международного и всероссийского уровней и должным образом отражены в публикациях в высокорейтинговых российских и зарубежных изданиях. В частности, результаты работы были представлены в виде докладов и обсуждались на следующих конференциях: International Conference Laser Optics (ICLO, Санкт-Петербург, 2014, 2018 и 2020 гг.), Advanced Solid State Lasers (ASSL, Berlin, 2015; Vienna, 2019), Современные проблемы физики и технологий (НИЯУ МИФИ, Москва, 2015г.), XXI и XXII Международная научно-техническая конференция студентов и аспирантов «Радиоэлектроника, электротехника и энергетика» (НИУ МЭИ, Москва, 2015 и 2016 гг.), 14-я, 15-я, 16-я и 18-я Международная научная школа-конференция «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение» (Саранск, 2015-2017, 2020 гг.), XI всероссийская школа для студентов, аспирантов, молодых учёных и специалистов «Всероссийская школа по лазерной физике и лазерным технологиям» (Саров, 2016 г.), Школа-конференция молодых ученых «Прохоровские недели» (ИОФ РАН, Москва, 2018 и 2019 гг.), CLEO-Europe (Munich, 2019), XVII Всероссийский молодежный Самарский конкурс-конференция научных работ по оптике и лазерной физике (Самара, 2019г.)

Научно-практическая значимость работы заключается в получении новых результатов по спектральным и генерационным свойствам различных оптических центров ионов Tm^{3+} и Ho^{3+} в двухмикронной области спектра во фторидных материалах, являющихся перспективными лазерными активными средами. Получены новые данные о процессах формирования оптических центров во фторидных материалах в зависимости от концентрации активного и неактивного иона, показано формирование новых оптических центров в процессе горячего формования оптической фторидной керамики на основе фторида кальция. Получена лазерная генерация новых долгоживущих

оптических центров в кристаллах $\text{CaF}_2:\text{Tm}^{3+}$ и новых оптических центров иона тулия в лазерной керамике горячего формования на основе кристалла CaF_2 .

Полученные в работе результаты могут найти применение для разработки двухмикронных твердотельных лазеров, в том числе перестраиваемых по частоте и генерирующих короткие импульсы.

Диссертация построена по традиционному принципу и состоит из введения, обзора литературы, описания технологии получения объектов исследования и экспериментальных методов, 4 глав собственных исследований, заключения, выводов, 1 приложения из 4 таблиц и библиографического указателя, включающего 81 библиографическую ссылку. Работа иллюстрирована 69 рисунками.

Во **Введении** обоснована актуальность темы исследования, сформулирована цель и задачи исследования, описаны научная новизна, научно-практическая значимость полученных результатов, сформулированы защищаемые положения, обоснована достоверность полученных результатов, отмечен личный вклад автора в решение поставленных задач.

В **первой главе** диссертационной работы проведен обзор литературы по теме исследования, описаны основные модели ОЦ РЗ ионов во фторидных кристаллах типа флюорита, представлены результаты исследований по спектроскопическим свойствам различных типов ОЦ ионов Tm^{3+} и Ho^{3+} в кристаллах CaF_2 . В итоговой части литературного обзора обосновывается необходимость исследований центрального состава и спектроскопических свойств отдельных ОЦ ионов Tm^{3+} и Ho^{3+} в кристаллах и керамиках на основе CaF_2 для разработки на их основе эффективных двухмикронных твердотельных лазеров.

Во **второй главе** диссертационной работы дано описание технологии роста фторидных кристаллов методом Бриджмена–Стокбаргера и метода горячего формования фторидной керамики. Охарактеризованы концентрационные серии кристаллов $\text{CaF}_2:\text{Tm}^{3+}$, $\text{CaF}_2:\text{Y},\text{Tm}$ и $\text{CaF}_2:\text{Ho}^{3+}$. Также в данной главе описана методика низкотемпературной времяразрешённой селективной лазерной спектроскопии в концентрационной серии кристаллов, с использованием которой проводились исследования. Представлены схемы оптических установок и указаны их основные характеристики.

В **Главе 3** диссертационной работы представлены результаты исследований спектроскопических свойств ОЦ иона Tm^{3+} в кристаллах CaF_2 на 2-мкм лазерном переходе ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ и на переходе ${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_5$, а также исследованы спектры генерации $\text{CaF}_2:\text{Tm}^{3+}$ на 2-мкм переходе ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$.

В результате исследований были выделены времяразрешённые спектры люминесценции тетрагональных (C_{4v}), кластеризованных и новых

долгоживущих ОЦ на 2-мкм переходе и измерены их времена жизни на верхнем лазерном уровне 3F_4 .

Определены значения времени жизни различных типов ОЦ иона Tm^{3+} на уровне 3F_4 для кристалла $CaF_2:Tm^{3+}$ (0.1 мол.%) при 77 К, которые составили 5 мс для кластеризованных, 18 мс для тетрагональных и 170 мс для новых долгоживущих ОЦ. Сделано предположение о том, что долгоживущий ОЦ иона Tm^{3+} имеет близкую к тетрагональной (C_{4v}) локальную симметрию, которая соответствует положению, в котором межузельный ион фтора находится в направлении $\langle 100 \rangle$, но существенно удалён от первой координационной сферы.

При анализе времяразрешенных спектров люминесценции и кинетики затухания люминесценции концентрационной серии твердых растворов CaF_2-TmF_3 выявлено, что при концентрации TmF_3 более 2 мол.% в кристаллах в основном присутствуют кластеризованные и долгоживущие оптические центры ионов тулия.

Также в главе 3 описаны результаты по получению лазерной генерации ионов Tm^{3+} в кристаллах CaF_2 с концентрациями тулия 0.4 и 2 мол.% при импульсном возбуждении лазерным диодом с $\lambda = 797$ нм.

В главе 4 представлены результаты исследования спектроскопических свойств лазерной фторидной керамики $CaF_2:Tm^{3+}$, изготовленной методом горячего формования из монокристаллов $CaF_2:Tm^{3+}$, результаты исследования центрального состава и спектральных свойств которых представлены в главе 3 диссертационной работы.

Автор выявляет отличия спектрально-люминесцентных характеристик керамики $CaF_2:Tm$, которые связывает с модификацией локального окружения тетрагональных ОЦ в процессе горячего формования.

Глава 5 посвящена исследованию спектроскопических свойств ОЦ иона Tm^{3+} , образующихся в солегированных иттрием кристаллах фторида кальция. Для исследований была выращена серия кристаллов с различным содержанием Tm^{3+} (0.1, 0.4 и 1 мол.%) и Y^{3+} (0, 1 и 4 мол.%). Выявлено, что в кристаллах $CaF_2:Y,Tm$ формируются кластеризованные ОЦ ионов тулия, аналогичные тем, которые образуются в кристаллах $CaF_2:Tm$. В то же время из анализа низкотемпературных (77 К) спектров поглощения ионов Tm^{3+} на переходе $^3H_6 \rightarrow ^3H_5$ в кристаллах $CaF_2:Y,Tm$ выявлено, что даже при малой концентрации Tm^{3+} (0.1 мол.%) по сравнению с кристаллами $CaF_2:Tm$ в них не наблюдалось линий поглощения, соответствующих тетрагональным ОЦ.

В Главе 6 описаны результаты исследования спектральных свойств ОЦ иона Ho^{3+} в кристаллах CaF_2 на 2-мкм переходе $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ при резонансном возбуждении концентрационной серии кристаллов $CaF_2:Ho^{3+}$ (0.1, 0.2, 0.4 и 0.7 мол.%). Обнаружено, что большая часть линий в измеренном спектре

люминесценции для перехода ${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ ионов Ho^{3+} хорошо соответствует рассчитанному с помощью данных, взятых из литературного источника, положению линий для тетрагонального центра. При регистрации на одной из длин волн спектра люминесценции был впервые выделен низкотемпературный (15 К) спектр возбуждения тетрагональных центров гольмия на переходе ${}^5I_8 \rightarrow {}^5I_7$, положение линий в котором хорошо согласуется с рассчитанным из литературных данных. Определено время жизни верхнего лазерного уровня 5I_7 для тетрагональных C_{4v} центров, которое составило ~ 18 мс.

В **заключении** приводятся основные результаты диссертационной работы и выводы.

Автореферат диссертации отражает ее содержание.

По теме диссертации опубликовано 8 статей в ведущих российских и зарубежных научных журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки России.

Полученные автором результаты представляют **научную и практическую ценность** и могут быть использованы в следующих научно-исследовательских организациях: Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН (г. Москва), Казанский (Приволжский) федеральный университет (г.Казань), ФГУП «НПО Государственный институт прикладной оптики (ГИПО) (г.Казань), Казанский физико-технический институт КНЦ РАН (г.Казань), ФГУП НПК Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова (г.Санкт-Петербург), ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики» (г.Санкт-Петербург), Институт радиотехники и электроники (ИРЭ) РАН (г.Москва), Институт лазерной физики СО РАН (г.Новосибирск), Международный учебно-научный лазерный центр МГУ им. М.В. Ломоносова (г.Москва), Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН (г.Москва), Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева и др.

Тем не менее, имеется **ряд вопросов и замечаний** к диссертационной работе:

1. Фраза, приведенная автором в литературном обзоре диссертационной работы (стр. 16) «Интенсивность перехода характеризуется силой осциллятора, которая пропорциональна квадрату матричного элемента перехода. Последний, в свою очередь, равен нулю для нечетных переходов, и не равен нулю – для четных. Для редкоземельных ионов, переходы которых происходят внутри оболочки 4f, состояния электрона всегда имеют одинаковую четность» которой автор пытается сказать о запрете на электродипольные внутриконфигурационные 4f-4f переходы редкоземельных ионов не является корректной.

2. При описании экспериментальных методов и методик не указывается систематическая погрешность приборов, используемых при проведении исследований. Также в работе не указаны случайные погрешности измерений.

3. Ряд выводов в работе делается из анализа кривых затухания люминесценции с соответствующих энергетических уровней ионов Tm^{3+} и Ho^{3+} в кристаллах и керамике $CaF_2:Tm$, $CaF_2:Y,Tm$, $CaF_2:Ho$. При этом хорошо известно, об этом также свидетельствуют и результаты автора работы, что в данных кристаллах существуют кластеры РЗ-ионов. Между ионами внутри кластеров возможны процессы безызлучательного переноса энергии, что, безусловно, будет влиять на вид кривых затухания люминесценции с соответствующего уровня. В диссертационной работе это никак не комментируется и не обсуждается.

4. Автор диссертационной работы производит расчет положения линий люминесценции тетрагональных (C_{4v}) оптических центров ионов Tm^{3+} на переходе ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$, основываясь на результатах, представленных в работе [Strickland, N. Site-selective spectroscopy of Tm^{3+} centers in $CaF_2:Tm^{3+}$ / N. Strickland, G.D. Jones // Physical Review B. – 1997. – V. 56, № 17. – Pp. 10916–10929], полученных для поляризованных спектров люминесценции, зарегистрированных на ориентированных кристаллах. Автором работы зарегистрированы неполяризованные спектры люминесценции на неориентированных кристаллах. Возникает вопрос, насколько корректными являются результаты расчета.

5. При выявлении природы долгоживущих оптических центров ионов Tm^{3+} в кристаллах $CaF_2:Tm$ авторы не учитывают тот факт, что переходы ${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$ и ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ разрешены в электроквадрупольном приближении.

6. В работе присутствуют грамматические ошибки и стилистические неточности.

Имеющиеся замечания ни в коей мере не умаляют общего благоприятного впечатления от работы. Считаю, что весь комплекс научных исследований, представленный в диссертации, выполнен на очень **высоком научном уровне** и представляет собой существенный вклад в оптическую спектроскопию активированных кристаллов и лазерную физику

Таким образом, диссертационная работа Пирпойнт Ксении Александровны на тему «Исследование спектральных и генерационных свойств оптических центров ионов Tm и Ho во фторидных кристаллах для лазеров ИК-диапазона», представленная на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.21 является завершенной научной квалификационной работой.

По актуальности, научной новизне, практической значимости и достоверности полученных результатов диссертационная работа Пирпойнт

Ксении Александровны соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённого постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г., предъявляемым к кандидатским (докторским) диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.21 «лазерная физика».

Официальный оппонент:
профессор кафедры общей физики
федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего образования
«Национальный исследовательский
Мордовский государственный университет им. Н. П. Огарёва»
доктор физико-математических наук, профессор
Рябочкина Полина Анатольевна

27.05.2021

430005, г. Саранск, Большевистская ул., 68/2,
8(8342)29-07-95
ryabochkina@freemail.mrsu.ru

Личную подпись /
П. А. Рябочкина
заверяю:
Учёный секретарь учёного совета
федерального государственного
бюджетного образовательного
учреждения высшего образования
"Национальный исследовательский
Мордовский государственный
университет им. Н.П. Огарёва"
_____ г.



Лугов с.с.с.