

ОТЗЫВ

официального оппонента к. ф.-м. н. Романова Алексея Николаевича на диссертацию Базакуцы Алексея Павловича «Влияние междоузельных молекул водорода и дейтерия на люминесценцию активаторов в кварцевом стекле волоконных световодов», представленную на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Диссертационная работа Базакуцы Алексея Павловича представляет собой подробное исследование влияния содержащихся в сетке кварцевого стекла изотопов водорода (протия, дейтерия) на параметры люминесценции примесных редкоземельных ионов (Yb^{3+} , Er^{3+}) а также висмутсодержащих люминесцентных центров.

Высокая растворимость молекулярного водорода в SiO_2 -стеклах представляет интерес не только с точки зрения изучения возможного влияния этого эффекта на оптические свойства волокна, но также позволяет исследовать процессы деактивации электронно-возбужденных состояний люминесцентных центров при их взаимодействии с подвижными молекулами водорода в сетке стекла. Последнее, в частности, дает возможность разработать новую экспериментальную методику исследования люминесцентных центров, что и было продемонстрировано автором. Эта методика применялась в представленной работе к исследованию процессов деактивации хорошо изученных оптических центров на основе трехвалентных ионов эрбия и иттербия. Однако, особый интерес вызывает изучение подобным образом висмутсодержащих люминесцентных центров, поскольку их природа и по сей день остается предметом оживленной дискуссии. Таким образом, есть надежда, что полученные в диссертационной работе данные могут пролить свет на эту не до конца исследованную область знаний. Поэтому, без сомнения, можно назвать проведенные автором исследования актуальными и своевременными. Достаточно напомнить о большом практическом интересе, проявляемом к висмутсодержащим оптическим материалам в связи с открывающимися перспективами по расширению частотного диапазона, используемого в волоконно-оптических линиях связи.

В процессе исследования влияния растворенного водорода на люминесценцию висмутсодержащих SiO_2 -стекол была затронута и исследована проблема множественности существующих в них люминесцентных центров и влияния процессов проплавления образцов, а также их состава на относительное содержание различных люминесцентных центров. Полученные в ходе этих исследований результаты также представляют самостоятельный интерес.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка цитируемой литературы. Во введении дается краткое описание явления насыщения кварцевого оптического волокна водородом и его воздействия на оптические свойства волокна, содержится обоснование выбора тематики работы, его актуальности и оригинальности. Сформулированы научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

Первая глава диссертационной работы содержит аналитический обзор литературных источников в области люминесценции редкоземельных (Yb^{3+} , Er^{3+}) активаторов в составе кварцевого стекла. Особое внимание уделено изложению имеющихся на сегодняшний день представлений о строении висмутсодержащих люминесцентных центров с перечислением существующих гипотез. Приводятся сведения о влиянии технологии приготовления и со-легирующих добавок на характеристики люминесценции висмутсодержащих материалов. Далее подробно освещаются имеющиеся данные о процессе растворения молекулярного водорода в кварцевом стекле и его поведении в сетке стекла. Рассмотрен вопрос о применении насыщения водородом кварцевых оптических волокон для модификации их свойств. Излагаются основные положения теории встреч в химической кинетике, привлекаемой далее автором при описании процесса дезактивации возбужденных состояний люминесцентных центров. Дается подробное описание релаксационных процессов, описываемых закономерностью типа «растянутая экспонента» (кривая Кольрауша).

Во второй главе приводится описание используемых в работе экспериментальных методик, в том числе методики приготовления образцов, оригинальной кюветы для изучения оптических свойств кварцевого волокна в процессе его насыщения водородом под давлением. Дается описание проводимых в работе оптических измерений, включая регистрацию спектров фотолюминесценции, спектров поглощения, кинетических кривых затухания фотолюминесценции после импульсного возбуждения.

Третья глава диссертационной работы посвящена изучению процесса тушения примесных ионов Er^{3+} и Yb^{3+} молекулами протия и дейтерия. Обнаружено, что присутствие в сетке стекла молекулярного водорода приводит к появлению дополнительного канала дезактивации возбужденных состояний ионов лантаноидов в результате чего характерное время фотолюминесценции уменьшается а кривые затухания приобретают вид «растянутой экспоненты». Изучение температурной зависимости параметров люминесценции изучаемых активаторов позволило обосновать энергетические диаграммы, объясняющие дополнительный канал релаксации электронно-возбужденных состояний активаторов передачей энергии на колебательную степень свободы молекулы водорода.

В четвертой главе подробно рассматриваются люминесцентные свойства аморфного SiO_2 , допированного висмутом. Исследования проводились как для материала, непосредственно полученного методом SPCVD, так и для проплавленных образцов (преформ), а также оптических волокон, изготовленных из них. Установлено, что в изучаемых образцах содержится два типа фотолюминесцентных центров (с максимумами излучения на 1100 и 1420 нм), причем их относительные концентрации зависят от наличия со-допирующих примесей и методики приготовления образцов. На основании полученных экспериментальных данных предложена схема энергетических уровней фотолюминесцентных центров. Изучение дезактивации висмутсодержащих фотолюминесцентных центров (излучающих на 1420 нм) растворенным в сетке стекла водородом выявило резкое отличие характеристик этого процесса от обсуждаемого ранее

тушения люминесценции ионов эрбия и иттербия, что позволило автору сделать заключение об отличной природе висмутсодержащих люминесцентных центров.

В заключении приводятся основные результаты проделанной диссертантом работы.

Как и любое исследование, посвященное малоизученной проблеме, диссертация не избавлена от некоторых недостатков. Можно перечислить следующие из них:

1. В аналитическом обзоре (Глава I диссертации) не упомянуты многочисленные работы по изучению висмутсодержащих фотолюминесцентных центров в кристаллических матрицах, хотя упоминание этих работ были бы интересно в контексте последующей дискуссии о природе этих центров. Недавний почти исчерпывающий обзор по этой теме (Н.-Т. Sun et al. Recent advances in bismuth activated photonic materials. Progress in Materials Science, 2014 p.64) также мог быть включен в список цитируемой литературы.

2. Для объяснения интересного экспериментального факта, заключающегося в том, что при повышении температуры SiO_2 стекла, легированного висмутом, время жизни люминесцентного уровня сначала увеличивается и, лишь потом, при температурах выше 700К, начинает уменьшаться, диссертант предлагает модель, согласно которой висмутовые люминесцентные центры присутствуют в виде слабо связанной примеси внедрения, которая располагается в пустотах сетки. При повышении температуры пустоты расширяются, и уменьшается вероятность релаксации в фононные моды стекла. Для объяснения уменьшения времени жизни при последующем подъеме температуры диссертанту приходится предположить наличие некоторых структурных изменений в сетке аморфного SiO_2 при температуре порядка 700К, которые уменьшают размер полости. Изложенная модель представляется достаточно искусственной, тем более что никаких доказательств предлагаемой структурной перестройки в аморфном SiO_2 при 700К диссертант не приводит.

3. Утверждение о том, что сильное различие в скорости тушения молекулярным водородом возбужденных состояний иона эрбия и висмутсодержащего фотолюминесцентного центра свидетельствует в пользу кластерной модели последнего, является слишком смелым. Обнаруженное сильное различие скорости деактивации люминесцентного уровня Er^{3+} и висмутового центра достаточно ожидаемо, поскольку природа возбужденных состояний этих активаторов сильно различается. В случае эрбия электронные переходы происходят внутри 4f-оболочки, весьма слабо взаимодействующей с валентными электронами, участвующими в построении сетки стекла. В случае висмута, независимо от строения фотолюминесцентного центра в оптических переходах будет задействована существенно более диффузная 6p-электронная оболочка висмута. Поэтому, даже из самых общих соображений в этом случае можно ожидать достаточно сильное электрон-фононное взаимодействие, приводящее к эффективному тушению возбужденного электронного состояния. Поэтому, здесь нет необходимости привлекать именно кластерную модель висмутсодержащего люминесцентного центра.

4. К сожалению, в тексте диссертации встречаются опечатки и несоответствия, самым заметным из которых является наличие двух рисунков под номером 1.13.

Отмеченные недостатки не умаляют заслуг диссертанта, а также новизны, актуальности и оригинальности полученных автором результатов. Эти результаты в достаточной мере отражены в соответствующих публикациях и были представлены на профильных научных конференциях.

Диссертационная работа является целостным произведением, актуальным и интересным для специалистов, работающих в соответствующей отрасли.

Автореферат и опубликованные автором работы полностью отражают содержание диссертации, название диссертации также соответствует содержанию. Диссертация удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым ВАК к кандидатским диссертациям. Базакуца Алексей Павлович безусловно заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

11.08.2015 г.

Кандидат физико-математических наук,
старший научный сотрудник ФГБУ «Институт химической физики
им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук»

А.Н. Романов

Подпись А.Н. Романова удостоверяю
Зам. директора по научной работе ФГБУ «Институт химической физики
им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук»
доктор технических наук

А.В. Роцин

ФИО: Романов Алексей Николаевич

Учёная степень: кандидат физико-математических наук

Специальность: 01.04.17 – химическая физика, в том числе физика горения и взрыва

Почтовый адрес: 119991, Москва, ул. Косыгина 4

Телефон: 8 (495) 939 75 55

Адрес электронной почты: alexey.romanov@list.ru

Наименование организации: ИХФ им. Н.Н. Семёнова РАН

Учёное звание: старший научный сотрудник

Должность: старший научный сотрудник лаборатории гетерогенного катализа ИХФ им. Н.Н. Семёнова РАН