

## ВІДГУК

офіційного опонента на дисертацію Горобця Юрія Миколайовича «Вплив складу активаторних домішок на формування структурних дефектів і властивості лазерних монокристалів  $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$  і  $\text{PbWO}_4:\text{Nd}^{3+}$ », представлену на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.27.06. – технологія, обладнання та виробництво електронної техніки

Не зважаючи на те, що з часу створення лазерів минуло багато десятиліть, цей науково-технічний напрямок продовжує стрімко ровиватись. **Актуальними дослідженнями** на даний час є створення нових матеріалів для твердотільних лазерів з діодною накачкою, ВКР лазерів для різних галузей техніки. Перспективним є використання одного кристала в якості активного лазерного середовища та ВКР конвертора. Зокрема, залишається актуальною задача розширення спектрального діапазону генерації випромінювання та підвищення її ефективності. Найбільш дієвим способом вирішення вказаної задачі є використання для генерації нових матеріалів у поєднанні з перспективними явищами, наприклад вимушеного комбінаційного розсіювання світла. У цьому зв'язку привертають до себе увагу вольфрамат та молібдати з двовалентними катіонами, що відносяться до структурного типу «шееліт». Важливо, що кристалічна структура таких матеріалів дозволяє введення в них різними способами активаторів, які різняться між собою конфігурацією електронних оболонок.

У той же час особливості структури та складу вольфраматів та молібдатів, активації їх різними атомами зумовлюють порушення періодичності кристалічної ґратки цих матеріалів. Вочевидь це ускладнює управління властивостями матеріалів і знижує техніко-економічні показники виготовлених на їх основі лазерів. Ситуація ускладнюється ще й тим, що на дефекти кристалічної будови впливають не лише тип та концентрація іонних активаторів, але й особливості технології вирощування кристалів. Тому важливо поєднати в одному дослідженні вирішення цілої низки питань, що стосуються технології вирощування кристалів та дослідження шикорого



спектру їх фізичних властивостей. З огляду на все вищевказане тема дисертації Горобці Ю.М. є **актуальною**. На користь цього також свідчить тісний зв'язок теми з чисельними держбюджетними науково- дослідних робіт (НДР) НАН і МОН України, а саме: НДР "Монокристали вольфраматів і молібдатів активовані рідкісноземельними елементами для лазерної та сцинтиляційної техніки" (шифр "Спектр-1", 2005-2007pp), № держреєстрації 0105U001132; НДР "Леговані монокристали вольфраматів, молібдатів та сполук групи  $A^{II}B^{IV}$ - нові активні матеріали для лазерної техніки", (шифр "Дніпро", 2008 р. № держреєстрації 0108U004818;) НДР "Нові лазерні і нелінійно-оптичні середовища на основі кристалів подвійних боратів і твердих розчинів вольфраматів і молібдатів" (шифр "Черемош", 2017 р. № держреєстрації 0116U008103.

**Ступінь обґрунтованості і достовірності.** Достовірність положень та висновків роботи забезпечується комплексом сучасних методів досліджень структури і властивостей твердих тіл, стандартної вимірювальної апаратури, а також чіткістю повторення одержаних експериментальних результатів. Відповідність фізичних ефектів, що досліджувалися узгоджується з класичними теоріями, які описують фізичні процеси в діелектричних кристалах.

При виконанні досліджень дисертант використав сучасні методи та обладнання. При аналізі одержаних даних несуперечливо та послідовно використовуються сучасні уявлення щодо процесів формування дефектних комплексів та їх впливу на електронні процеси під дією світла та електричного поля. Важливо також, що одержані в дисертації результати знайшли практичне. Отже наведені в дисертації дослідження виконані на високому науковому рівні. Все це забезпечило **достовірність й обґрунтованість** висновків та рекомендацій дисертації.

Зупиняючись на **науковій новизні** дисертаційної роботи Горобця Ю.М. хотів би відзначити, що:



1. Встановлена кристалографічна позиція іонів  $\text{Nd}^{3+}$  та відсутність вакансій кисню в вирощених методом Чохральського кристалах  $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$ ; для кристалів, вирощених із різних розплавів визначені концентрації вакансій молібдену або їх відсутність; показано, що локальне оточення Nd в кристалічній ґратці залежить від складу активаторних домішок  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NdNbO}_4$ ,  $\text{Nd}(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{NaNd}(\text{MoO}_4)_4$ .
2. Показано, що вирощування кристалів  $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$  із розплавів  $\text{PbMoO}_4 - \text{Nd}_2\text{O}_3$  і  $\text{PbMoO}_4 - \text{NdNbO}_4$  призводить до формування одного типу активаторних центрів, а із розплавів  $\text{PbMoO}_4 - \text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$  і  $\text{PbMoO}_4 - \text{NaNd}(\text{MoO}_4)_2$  – більше, ніж один.
3. Для кристалів  $\text{PbWO}_4:\text{Nd}^{3+}$ , вирощених із розплавів  $\text{PbWO}_4 - \text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3$ , встановлена трансформація активаторного центру при збільшенні концентрації неодиму в кристалі з 0,48 до 0,55 ат.%. З цим центром пов'язана лазерна генерація кристала.
4. Встановлені максимальні значення променевої стійкості кристалів з різними активаторними домішками.

**Найбільш важливі нові результати дисертаційної роботи.** Відмінною рисою дисертації є комплексний та цілісний характер. Так, здобувач наукового ступеню визначив особливості синтезу шихти із суміші вихідних сполук та умови вирощування методом Чохральського кристалів  $\text{PbMoO}_4$  і  $\text{PbWO}_4$ . Основна увага приділялась чистим та активованим  $\text{Nd}^{3+}$  кристалом, в яких немає дефектів та низький рівень внутрішніх механічних напружень. При цьому використовувались методи рентгенівської дифракції, діелектричної та оптичної спектроскопії. Це забезпечило визначення типу та концентрації точкових дефектів в монокристалах  $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$  і  $\text{PbWO}_4:\text{Nd}^{3+}$  в залежності від складу активаторних домішок і концентрацій неодиму, встановити структури активаторних центрів в залежності від механізмів зарядової компенсації. Особливо хотів би відзначити вибір дисертантом оптимальних складу домішок



та умов вирощування кристалів для вдосконалених елементів лазерів, в яких використовується ефект вимушеного комбінаційного розсіювання світла.

Визначено вплив концентрацій активатора неодиму, співактиваторів та способів їх введення в кристали на структуру активаторних центрів та оптичні параметри кристалів, що дало змогу оптимізувати технологічні умови вирощування лазерних кристалів  $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$  та  $\text{PbWO}_4:\text{Nd}^{3+}$  в інтервалах концентрацій активатора неодиму до 7,7 ат.% та до 0,55 ат.%, відповідно, та розробити лабораторний регламент на вирощування монокристалів вольфрамату, молібдату свинцю та їх твердих розчинів для ВКР лазерів. Визначені точкові дефекти, які утворюються в кристалах  $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$  в залежності від складу активаторних домішок. Запропоновані моделі активаторних центрів та визначені їх характеристики.

**Практичне значення результатів дисертаційної роботи.** Визначено оптимальний концентраційний склад активаторних домішок і спосіб активації монокристалів. Розроблено лабораторний регламент. Отримано елементи, які поєднують в собі високу хімічну стійкість в порівнянні з гігроскопічним кристалом  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  і порівнянну ефективність лазерної генерації з комерційним кристалом  $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ . Технологія вирощування з розплаву більш високопродуктивна в порівнянні з розчин-розплавним методом ( $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ ). Тривалість циклу вирощування кристалів в  $\sim 6$  разів коротше.

**Загальна характеристика змісту роботи.** Дисертаційна робота складається з вступу, 6 розділів, висновків та списку використаних джерел (104 найменування). Повний обсяг дисертації - 157 сторінок, включаючи 69 рисунків та 20 таблиць.

Результати роботи представлені у відповідній послідовності згідно з визначеною метою та задачами. Ілюстрації та таблиці відображають повно отримані експериментальні дані щодо комплексного дослідження параметрів кристалічної комірки, електрично-активних дефектів, спектрально-кінетичних



характеристик, механічних властивостей монокристалів. Автореферат узгоджений з текстом дисертації та відображує основні результати роботи

Разом з тим до дисертаційної роботи Горобця Ю.М. у мене є наступні зауваження:

1. Не вказано, при якій щільності потужності випромінювання визначалася лазерна міцність кристалів. Адже при малому значенні цього параметра знадобилось тривале опромінення кристалів, що могло призвести до ефекту накопичення, понижуючого променевої міцність кристалічних середовищ.
2. Автор стверджує про порушення стехіометрії розплавів  $PbMoO_4$  і  $PbWO_4$  внаслідок випаровування. Однак, ні в авторефераті, ні в тексті дисертації не приведені кількісні дані, що характеризують цей процес. Крім цього, автор нічого не говорить про вплив перекристалізації розплавів, оскільки такий технологічний прийом застосовується для вирощування інших кристалів.
3. Місцями в дисертації зустрічається неузгодженість тексту з підписами рисунків. Так, на стор. 29 стверджується «Елементарна комірка відображена на рис. 1.2 і складається з .. ». Однак в місці біля ілюстрації до цього малюнку читаємо «Фрагмент кристалічної структури ...». Очевидно, поняття «Елементарна комірка» та «Фрагмент кристалічної структури» не тотожні одне одному.
4. Ні в тексті дисертації, ні в підписі до рис. 5.7 (стор. 98) немає вказівок, стосовно вставки до цього рисунку.
5. Зауваження до позначень однотипних чи однакових іонів. У деяких випадках автор використовує  $Nd^{3+}$ , а в деяких – відсутній знак «+» або вказівки щодо зарядового стану домішки.



У той же час наведені зауваження не впливають на позитивну оцінку дисертаційної роботи Горобця Ю.М. у цілому. Ця робота є завершене дослідження, що виконане на високому науковому рівні. Одержані в ній результати свідчать про те, що дисертантом вирішена важлива наукова задача у галузі технологія, обладнання та виробництво електронної техніки – здійснено вибір оптимального складу активаторних домішок, концентрації неодиму та технологічних умов отримання монокристалів  $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$  і  $\text{PbWO}_4:\text{Nd}^{3+}$  для виготовлення елементів ВКР лазерів.

Результати дисертаційної роботи в достатній мірі висвітлені в фахових наукових виданнях та обговорені на наукових конференціях. Оформлення дисертації відповідає вимогам МОН України, а її автореферат висвітлює зміст самої дисертації.

Таким чином, за актуальністю, новизною, обгрутованістю та достовірністю наведених наукових результатів дисертаційна робота Горобця Юрія Миколайовича «Вплив складу активаторних домішок на формування структурних дефектів і властивості лазерних монокристалів  $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$   $\text{PbWO}_4:\text{Nd}^{3+}$  повністю відповідає вимогам до кандидатських дисертацій ВАК України а її автор, безумовно, заслуговує присудження вченого ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.27.06. – технологія, обладнання та виробництво електронної техніки

Офіційний опонент, доктор технічних наук, професор  
кафедри фізики Аерокосмічного університету  
ім. М.Є. Жуковського

О.М. Чугай

Підпис Чугая О.М. засвідчую,  
Начальник відділу кадрів Аерокосмічного  
університету ім. М.Є. Жуковського (ХАІ)



О.М. Дурнев