

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертацію та автореферат

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 вченого ступеню кандидата технічних наук за спеціальністю 05.27.06 – технологія, обладнання та виробництво електронної техніки

Робота дисертанта присвячена технології отримання монокристалів вольфраматів і молібдатів свинцю, легованих неодимом для лазерних елементів. Основне завдання роботи полягало у визначенні комплексу технологічних прийомів, що приводять до отримання матеріалу з необхідними функціональними властивостями.

Відповідно до **мети роботи**, сформульованої як: «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» можливо сказати, що дисертант вирішував науково-технічну задачу шляхом послідовного перебору вхідних технологічних параметрів і відслідковування властивостей отриманих кристалічних зразків. Однак насправді задача дисертанта мала багато ускладнюючих факторів, пов'язаних з особливостями формування кристалічної структури, формоутворенням при різних режимах росту, утворенням напружень та дефектів в кристалах в залежності від складу шихти та умов росту. Відповідно до поставленої мети та складності роботи дисертант правильно, на мій погляд, визначив 4 основних завдання, рішення яких дозволило успішно досягти цілі роботи.

1. Актуальність теми дисертаційної роботи.

Дисертаційне дослідження Горобця Ю.М. присвячене важливій проблемі розробки технології отримання кристалічних матеріалів, що поєднують в собі лазерну генерацію та ефективне ВКР перетворення. Робота виконувалась згідно науково-дослідних програм та тем, а саме: НДР "Монокристали вольфраматів і

молібдатів активовані рідкісноземельними елементами для лазерної та сцинтиляційної техніки" (шифр "Спектр-1", 2005-2007рр), № 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).

2. Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих в дисертаційній роботі Горобця Ю.М. забезпечена коректним використанням широкого обсягу класичних методів досліджень, відповідного математичного апарату і підтверджується кореляцією з результатами паралельних досліджень. Для основних результатів досліджень було проведено процедури верифікації та валідації розробленого прикладного програмного забезпечення.

3. Новизна наукових положень, висновків і рекомендацій.

Зміст дисертаційної роботи Горобця Ю.М. свідчить про системний підхід до проведення досліджень, наявність наукових результатів, висновків і пропозицій, що в сукупності дозволило встановити ряд фактів, що в усіх вирощених методом Чохральського кристаллах $PbMoO_4:Nd^{3+}$ іони Nd^{3+} займають кристалографічну позицію свинцю, а вакансії кисню в цих кристалах відсутні. Вирощування кристалів $PbMoO_4:Nd^{3+}$ із розплавів $PbMoO_4-Nd_2O_3$ і $PbMoO_4-NdNbO_4$ призводить до формування одного типу активаторних центрів, а із розплавів $PbMoO_4-Nd_2O_3$, $PbMoO_4-Nd_2(MoO_4)_3$, $PbMoO_4-NaNd(MoO_4)_2$ більше ніж один. Максимальне значення променевої стійкості 90 Дж/см^2 демонструє кристал $PbMoO_4:Nd^{3+}$ з одним типом активаторних центрів, активований Nd_2O_3 . Променева стійкість кристалів $PbMoO_4:Nd^{3+}$, які мають два та більше активаторних центрів, і до складу яких входить співактиватор (Nb і Na) знаходяться в інтервалі $25-60 \text{ Дж/см}^2$ (активація домішками $Nd_2(MoO_4)_3$, $NdNbO_4$, і $NaNd(MoO_4)_2$).

4. Практичне значення результатів дисертаційного дослідження.

Дисертантом визначено оптимальний концентраційний склад активаторних домішок і спосіб активації монокристалів вольфрамату і молібдату свинцю для виготовлення лазерних елементів ВКР лазерів. Розроблено лабораторний регламент №73/1016 «Вирощування монокристалів вольфрамату, молібдату свинцю та їх твердих розчинів для ВКР лазерів», що може бути використаний для виробництва та практичного застосування лазерних елементів, які мають покращені параметри у порівнянні з існуючими. Оптимальні умови активації кристалів $PbMoO_4$ та $PbWO_4$ дозволили отримати елементи, що поєднують у собі високу хімічну стійкість (у порівнянні з гігроскопічним кристаллом $Ba(NO_3)_2$) і таку ж ефективність лазерної генерації як у комерційних кристалів $KGd(WO_4)_2$. Розроблений метод вирощування з розплаву більш технологічний і високопродуктивний у порівнянні з розчин-розплавним методом, що застосовується при вирощуванні кристалів $KGd(WO_4)_2$.

Тривалість розробленого технологічного циклу вирощування кристалів в 6 разів коротша ніж існуючих раніше. Спосіб отримання даних з датчика ваги струнного типу захищено патентом України. Завдяки використанню вдосконаленого датчика ваги вирощуваного кристала вдосконалено технологічний процес вирощування кристалів вольфраматів і молібдатів.

5. Повнота викладу в опублікованих працях положень, висновків, рекомендацій.

Основні положення та результати досліджень достатньо повно викладено у працях. За темою дисертації опубліковано 7 наукових статей у фахових наукових виданнях і 6 тез доповідей, одержано 1 патент. Результати досліджень доповідались та обговорювались на національних та міжнародних конференціях: Всеукраїнська конференція молодих вчених "Сучасне матеріалознавство: матеріали та технології" (Київ, 12-14 листопада, 2008р.); The 16th International Conference of Crystal Growth and Epitaxy "ICCGE- 16" (Beijing, August 8-13, 2010); XIV Национальная конференция по росту кристаллов "НКРК-2010" (Москва, 6-10 декабря, 2010г.); Конференция стран СНГ по росту кристаллов "РК СНГ-2012" (Харьков, 1-5 октября, 2012г.); The 17th International Conference of Crystal Growth

and Epitaxy “ICCGE-16” (Warsaw, August 11-16, 2013); VII International Conference for Young Scientists “Low Temperature physics” (Kharkiv, June 6-10, 2016).

6. Оцінка змісту й оформлення дисертації й автореферату.

Робота написана грамотно, ясно, чітко та доступно для сприйняття. При написанні дисертації та автореферату автор використовував професійний науковий стиль викладу матеріалу.

Перший розділ, що ґрунтується на аналізі літературних даних, містить перелік характерних технічних проблем, що існують при вирощуванні монокристалів $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$ і $\text{PbWO}_4:\text{Nd}^{3+}$. Основна з них це розстехіометрія розплаву, що є причиною утворення різного роду дефектів в кристалі і значного розкиду фізико-хімічних характеристик по довжині кристалу. Інша - це необхідність отримання оптично та структурно однорідних кристалів при заданій концентрації активатора, що необхідна для отримання лазерного матеріалу. Також важливими є певні технологічні прийоми, що забезпечують стабільне отримання кристалів циліндричної форми з мінімальним рівнем внутрішніх напружень.

Важливими факторами використання монокристалів $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$ і $\text{PbWO}_4:\text{Nd}^{3+}$ у якості лазерних матеріалів дисертант відзначив радіаційну стійкість оптичних елементів. Дано аналіз основних чинників оптичного пробою та сформульовано вимоги до кристалічних активних середовищ ВКР лазерів, що дають чіткі настанови до шляхів удосконалення технології вирощування кристалів.

За підсумками аналізу літературних джерел дисертант вказав три основні невирішені проблеми в області вирощування монокристалів $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$ і $\text{PbWO}_4:\text{Nd}^{3+}$ і, таким чином, сформулював завдання своєї роботи.

Другий розділ дає опис експериментальних методик, застосованих при виконанні роботи. Методики охоплюють широке коло досліджень включно рентгено-структурний аналіз, спектроскопію, диференційно термічний та ін. На мою думку ці методики дозволяють отримувати необхідний обсяг інформації про властивості отриманих кристалів.

Третій розділ присвячено удосконаленню технології вирощування складних оксидних кристалів $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$ і $\text{PbWO}_4:\text{Nd}^{3+}$. За результатами досліджень була проведена модернізація ростових установок “Кристал 3М” і “Аналог” шляхом

вдосконалення конструкції датчика ваги вирощуваного кристала. Підвищено точність та зменшено час визначення коефіцієнтів ПД регулятора системи автоматичного керування, встановлено оптимальні коефіцієнти ПД регулятора для вирощування якісних монокристалів $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$ і $\text{PbWO}_4:\text{Nd}^{3+}$. Оптимізовано технологічні умови вирощування досконалих лазерних кристалів $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$ і $\text{PbWO}_4:\text{Nd}^{3+}$ в інтервалах концентрацій активатора неодиму до 7,7 ат.% та до 0,55 ат.% , відповідно. Це дозволило виростити чисті та активовані кристали PbMoO_4 і PbWO_4 , які не містили центрів розсіяння, домішок іншої фази, тріщин, та розробити технологію отримання лазерних елементів із монокристалів $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$ і $\text{PbWO}_4:\text{Nd}^{3+}$ для ВКР лазерів.

Четвертий розділ присвячено дослідженню кристалічної структури монокристалів $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$ і $\text{PbWO}_4:\text{Nd}^{3+}$ в залежності від складу активаторних домішок. За результатами цих досліджень отримано важливі фундаментального характеру результати. Це, зокрема, встановлення стабільності тетрагональної сингонії кристалу при високих ступенях легування кристалів $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$ і $\text{PbWO}_4:\text{Nd}^{3+}$ неодимом. Показано, що у всіх випадках, іони Nd^{3+} в кристалах $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$ займають кристалографічну позицію свинцю, а вакансії кисню відсутні. Для кристалів, вирощуваних з розплавів сумішей $\text{PbMoO}_4\text{-Nd}_2\text{O}_3$, $\text{PbMoO}_4\text{-Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{PbMoO}_4\text{-NaNd}(\text{MoO}_4)_2$ визначена наявність та концентрація вакансій молібдену, а для кристалів, вирощуваних з розплаву $\text{PbMoO}_4\text{-NdNbO}_4$ встановлено їх відсутність.

П'ятий розділ присвячено дослідженню особливостей впливу складу активаторної домішки (для монокристалів $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$) та зміни концентрації Nd^{3+} (для монокристалів $\text{PbWO}_4:\text{Nd}^{3+}$ і $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$) на їх діелектричні властивості. За результатами значної кількості вимірювань діелектричних характеристик зразків та їх систематизації отримано фундаментальні результати про особливості дефектоутворення в кристалах $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$ і $\text{PbWO}_4:\text{Nd}^{3+}$. Ці результати мають цінність для широкого кола спеціалістів, що займаються вирощуванням кристалів зі структурою шеелітів.

Шостий розділ заключний і присвячений вивченню спектрально-кінетичних характеристик монокристалів $\text{PbWO}_4:\text{Nd}^{3+}$ і $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$ в залежності від складу та концентрації активаторних домішок. Загалом ці дослідження дозволили уточнити

моделі дефектоутворення при різних варіантах легування кристалів $\text{PbWO}_4:\text{Nd}^{3+}$ і $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$ отримані в 5 розділі при вивченні діелектричних характеристик кристалів. Це дало можливість отримати більш цілісну і точну картину механізмів дефектоутворення і логічно пов'язати технологічні параметри вирощування кристалів $\text{PbWO}_4:\text{Nd}^{3+}$ і $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$ з їх кінчними властивостями.

7. Зауваження та дискусійні положення дисертаційного дослідження

Позитивно оцінюючи дисертаційну роботу Горобця Юрія Миколайовича «Вплив складу активаторних домішок на формування структурних дефектів і властивості лазерних монокристалів $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$ і $\text{PbWO}_4:\text{Nd}^{3+}$ » та отримані результати, слід висловити деякі зауваження.

1. В розділі 3 не приведено даних про склад хімічних домішок у вихідній сировині та вирощених кристалах. Це не дає повної картини про можливі додаткові забруднення кристалів на різних стадіях їх вирощування.
2. В роботі показано структури точкових дефектів, що утворюються при різних способах легування та концентраціях легуючих домішок. Однак не вказано як різні типи точкових дефектів впливають на параметри оптичного поглинання та променевої стійкості лазерних кристалів.
3. Не приведено даних про характер розподілу активаторної домішки неодиму по довжині кристалів. Це може вносити похибку у подальші висновки про структуру точкових дефектів.
4. В роботі встановлено значне збільшення мікротвердості монокристалів $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$ у порівнянні з PbMoO_4 . Однак у висновках дисертації цей факт не коментується і не пов'язується з параметром променевої стійкості кристалів.

8. Висновок про відповідність дисертації вимогам ВАК України

Робота написана грамотно, ясно, чітко та доступно для сприйняття. При написанні дисертації та автореферату автор використовував професійний науковий стиль викладу теоретичного матеріалу.

Загалом дисертаційна робота Горобця Ю. М. є завершеною працею, в якій отримані нові науково обґрунтовані результати, які були опубліковані у фахових наукових публікаціях. В сукупності результати роботи є суттєвими для розвитку

технології виробництва лазерних кристалів. Реферат повністю відображає основні положення дисертації. До оформлення дисертації і автореферату зауважень немає.

Зазначене вище дає підстави вважати, що дисертаційна робота Горобця Юрія Миколайовича «Вплив складу активаторних домішок на формування структурних дефектів і властивості лазерних монокристалів $PbMoO_4:Nd^{3+}$ і $PbWO_4:Nd^{3+}$ » за своїм змістом та оформленням повністю відповідає вимогам МОН до дисертацій на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук і «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінета Міністрів України №567 від 24.07. 2013р, зі змінами, внесеними згідно з постановою Кабінета Міністрів України №656 від 18.08.2015р, а її автор Горобець Юрій Миколайович заслуговує присудження наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.27.06 – технологія, обладнання та виробництво електронної техніки.

Офіційний опонент,
кандидат технічних наук,
старший науковий співробітник
Інституту сцинтиляційних матеріалів
НАН України

 С.М.Галкін

Підпис Галкіна С.М. засвідчую:
Вчений секретар Інституту
сцинтиляційних матеріалів
НАН України, к.т.н.



Ю.М.Дацько