

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертацію Шеховцова Олексія Миколайовича
«Технології отримання монокристалів боратів, ванадатів,
вольфраматів та молібдатів для активних елементів лазерів
з довжинами хвиль 1,06 і 1,5 мкм»

представлену на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук
за спеціальністю 05.27.06 – технологія, обладнання та виробництво
електронної техніки

Актуальність теми дисертації

У зв'язку із активним розвитком лазерного приладобудування ведеться пошук більш ефективних матеріалів для активних середовищ лазерів, відбувається вдосконалення конструкцій і технологій для покращення функціональних характеристик лазерних приладів. Традиційно, лазерні прилади на основі монокристалів оксидних сполук застосовуються в різних галузях промисловості (оброблення матеріалів, вимірювальні та сенсорні прилади, медицина, телекомунікації та інші) та наукових дослідженнях. Разом з тим, стрімкий розвиток сучасних технологій вимагає постійного вдосконалення функціональних характеристик приладів, яке може бути досягнуто за рахунок вдосконалення характеристик активних елементів твердотільних лазерів.

Незважаючи на те, що сьогодні в літературі описані властивості великої кількості кристалів, які можна використовувати в лазерній техніці, немає жодного матеріалу, який би задовольнив всі потреби розробників лазерного обладнання. Оскільки для промислового виробництва лазерних приладів важливі не тільки функціональні характеристики, що забезпечують ефективність роботи пристрою, а й такі параметри, як вартість матеріалу, можливість його масового виробництва, токсичність технологічного циклу і відтворюваність характеристик матеріалу. Тому розроблення технологій вирощування нових перспективних для лазерної техніки кристалів (боратів та ванадатів) та вдосконалення існуючих технологій (вольфрамати та молібдати), виконаних в дисертаційній роботі Шеховцова О. М., є актуальним.

Крім того, актуальність підтверджується тим фактом, що робота виконувалася в рамках співробітництва з провідними європейськими та національними науковими установами в галузях кристалографії, лазерної фізики та нелінійної оптики, теплофізики та ядерної фізики відповідно до Державної програми «Розробка і освоєння мікроелектронних технологій, організація серійного випуску приладів і систем на їх основі на 2008-2011 роки», низки проектів цільової програми наукових досліджень ВФТПМ НАНУ «Фундаментальні проблеми створення матеріалів з наперед заданими властивостями, методів їх з'єднання і обробки» та міжнародних проектів Державного фонду фундаментальних досліджень України та Білоруського республіканського фонду фундаментальних досліджень.

Мета роботи – розроблення технологій вирощування монокристалів подвійних ортоборатів, ортованадатів, вольфраматів і молібдатів для виготовлення елементів активних середовищ лазерних приладів, що працюють на довжинах хвиль 1,06 мкм і 1,53 мкм, досягнута за рахунок використання сучасних методів дослідження, зокрема методів рентгенівської дифракції, електронної мікроскопії, оптичної спектроскопії та інших.

Найвагоміші результати дисертації та новизна

До найвагоміших наукових результатів автора роботи слід віднести:

1. Розроблена технологія вирощування перспективних для лазерної техніки кристалів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Nd}$), яка забезпечує кристалізацію до 70% розплаву при використанні метода Чохральського та отримання кристалів без домішкових фаз і центрів забарвлення.
2. На основі кристалів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}$) з домішками Nd та Yb/Er виготовлені активні елементи та вперше отримана лазерна генерація на довжинах хвиль 1,06 та 1,53 мкм, відповідно.
3. Показана можливість повного заміщення рідкісноземельного катіона (Y або Gd) в кристалах $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ на Nd та вперше вирощено новий кристал $\text{Ca}_3\text{Nd}_2(\text{BO}_3)_4$ – перспективний для мікролазерів, розшифрована його кристалічна структура.
4. Уперше розроблена технологія вирощування кристалів та виготовлені активні елементи $\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7:\text{Nd}$ та $\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{VO}_4)_7:\text{Nd}$. Для них вперше отримана лазерна генерація на довжині хвилі 1,06 мкм та досягнуто диференціальний ККД, який знаходиться на одному рівні з комерційними кристалами ітрій-алюмінієвого гранату $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}$ при аналогічному тестуванні.
5. Уперше методом Чохральського вирощено ряд нових нецентросиметричних монокристалів $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{VO}_4)_7$, $\text{Ca}_{10}\text{M}(\text{VO}_4)_7$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) та $\text{Ca}_{10,5-x}\text{Pb}_x(\text{VO}_4)_7$ ($x=1,8; 3,5; 4,9$), перспективних для застосування в лазерній техніці та нелінійній оптиці.
6. Уперше для кристалів родини мінералу «вітлокіт» отримана високотемпературна центросиметрична модифікація $R\bar{3}c$ для складу твердого розчину $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_3(\text{PO}_4)_4$, яка зберігається в інтервалі температур $T_{\text{пл}}-T_{\text{к}}$, досліджені параметри елементарної комірки цієї модифікації.

Практичне значення результатів роботи полягає в тому, що отримані результати можуть бути використані при промисловому виробництві активних елементів лазерів, які генерують випромінювання на довжинах хвиль 1,06 та 1,53 мкм та елементів нелінійної оптики, створенні сцинтиляційних приладів з вдосконаленими характеристиками.

Загальна оцінка роботи

Дисертація Шеховцова О.М. є завершеною науковою працею, що містить нові обґрунтовані результати комплексних досліджень, викладених у 5 розділах на 346 сторінках.

Перший розділ дисертації «Сучасний стан розвитку твердотільних лазерів, матеріали активних середовищ» містить аналіз властивостей та методів отримання матеріалів активних середовищ, які використовуються в лазерах, що працюють на довжинах хвиль $\geq 1,5$ мкм. Зроблено огляд властивостей та технологій кристалів, які використовуються в лазерах із внутрірезонаторним перетворення частоти для генерації другої гармоніки та генерації стокових ВКР компонент. На основі цього аналізу сформульовані мета, напрями та задачі дослідження.

Другий розділ дисертації «Розроблення технології вирощування та властивості кристалів подвійних боратів для лазерів з довжинами хвиль 1,06 і $\geq 1,5$ мкм» присвячений комплексному дослідженню властивостей кристалів подвійних ортоборатів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Nd}$) та розробленню технології їх отримання для лазерів, що генерують випромінювання на довжинах хвиль 1,06 і $\geq 1,5$ мкм. Подані дані про вплив умов синтезу шихти та вирощування кристалів на їх хімічний та фазовий склад, оптичну якість. Методами рентгенівської дифракції та дифракції синхротронного випромінювання досліджена кристалічна структура та дефекти в чистих та активованих кристалах $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Nd}$). Встановлена природа центрів забарвлення чистих кристалів, вивчені спектрально-кінетичні властивості (перерізи поглинання та люмінесценції) кристалів з домішками Nd та Yb/Er, спектри КР та досліджена теплопровідність. Із вирощених запропонованою технологією кристалів подвійних ортоборатів виготовлені активні елементи та вперше отримана лазерна генерація на довжинах хвиль $\lambda \geq 1,5$ мкм. На основі активних елементів створено макети лазерів з діодним накачуванням, які працюють на довжині хвилі 1,53 мкм з ККД лазера 12-13% та вихідною потужністю до 0,5 Вт в режимі безперервної генерації. Для активних елементів виготовлених із кристалів $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Nd}$ уперше отримана лазерна генерація на довжині хвилі 1,06 мкм при ламповому накачуванні. Розроблено лабораторний регламент на вирощування монокристалів ортоборатів та виготовлення активних елементів для лазерів с довжинами хвиль $\geq 1,5$ мкм (додаток 1 дисертації).

У третьому розділі дисертації «Розроблення технології вирощування та властивості кристалів подвійних ванадатів для активних середовищ лазерів з внутрірезонаторним помноженням частоти» приведено результати розроблення технології та представлено результати комплексного дослідження кристалів подвійних ортованадатів $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{La}, \text{Gd}, \text{Nd}$) та $\text{Ca}_{10}\text{M}(\text{VO}_4)_7$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) зі структурним типом мінералу «вітлокіт», які можуть суміщати лазерну генерацію та генерацію другої гармоніки. Методами рентгенівської дифракції та електронної мікроскопії встановлено, що причиною розсіювання лазерного променя в кристалах, яке робить неможливим використання цих кристалів, призводять області збагачені рідкісноземельним катіоном. Концентрація центрів розсіювання в кристалах $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{La}, \text{Gd}$,

Nd) залежить від іонного радіуса РЗЕ. Було показано, що мінімальне спотворення елементарної комірки подвійних ортованадатів відбувається при мінімальній різниці іонних радіусів катіонів Са та РЗЕ. При збільшенні різниці змінюється схема розподілу катіонів РЗЕ по кристалографічним позиціям М1-М5. Методами рентгенівської дифракції та дифракції синхротронного випромінювання досліджена кристалічна структура та дефекти в чистих та активованих Nd кристалах. Вивчені перерізи поглинання та люмінесценції кристалів $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$ (RE - La, Nd, Gd) і $\text{Ca}_{10}\text{M}(\text{VO}_4)_7$ (M - Li, Na, K) з домішками Nd та Yb, спектри КР та досліджена теплопровідність. Вивчено вплив заміщення ванадатної групи на фосфатну на фактичний хімічний склад кристалів, їх кристалічну структуру та властивості. Показано, що для цих систем трансформація решіток може бути досягнута шляхом вирощування кристалів твердих розчинів сполук із однаковими структурами. Вперше методом монокристалльної рентгенівської дифракції досліджена високотемпературна центросиметрична модифікація, яка застабілізована при кімнатній температурі для складу $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_3(\text{PO}_4)_4$. Проаналізована ефективність генерації другої гармоніки в кристалах $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$ (RE - Y, La, Gd), $\text{Ca}_{10}\text{M}(\text{VO}_4)_7$ (M - Li, Na, K) та кристалах твердих розчинів $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_{7-x}(\text{PO}_4)_x$ ($x=1, 3, 4$) і $\text{Ca}_{10,5-x}\text{Pb}_x(\text{VO}_4)_7$ ($x=1,8; 3,5; 4,9$) у порівнянні з кварцовим еталоном. Із вирощених запропонованою технологією кристалів подвійних ванадатів $\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7:\text{Nd}$ та $\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{VO}_4)_7:\text{Nd}$ виготовлені активні елементи та вперше при ламповому накачуванні отримана лазерна генерація з диференціальним ККД в режимі вільної генерації, що знаходиться на одному рівні з комерційним кристалом $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}$.

У четвертому розділі «Вдосконалення технології вирощування та властивості кристалів для ВКР лазерів» приведені результати вдосконалення технології вирощування та дослідження властивостей тетрагональних кристалів вольфраматів та молібдатів з двовалентними катіонами. Проведена оптимізація технологічних умов вирощування монокристалів SrWO_4 , CaMoO_4 і кристалів твердих розчинів вольфрамату-молібдату свинцю, яка полягає в мінімізації випаровування розплаву шляхом вирощування кристалічної булі з діаметром, максимально можливим для даного тигля. Методами нейтронної та рентгенівської дифракції досліджені точкові дефекти в кристалах PbMoO_4 , PbWO_4 та $\text{PbW}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_4$. Показано, що в номінально чистих кристалах PbMoO_4 , PbWO_4 та $\text{PbW}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_4$ присутні вакансії свинцю. Упорядкування вакансій призводить до утворення областей в кристалі з просторовою групою $I \bar{4}$ на відміну від просторової групи $I4_1/a$ регулярного кристала. В монокристалах твердих розчинів $\text{PbW}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_4$ встановлено існування кисневих вакансій, концентрація яких збільшується з ростом концентрації Мо. Вперше досліджені та ідентифіковані лінії в спектрах КР монокристалів твердих розчинів $\text{PbW}_{0,5}\text{Mo}_{0,5}\text{O}_4$. Для цих кристалів і кристалів SrWO_4 , CaMoO_4 отримано ВКР випромінювання першої, другої і третьої стоксових компонент.

У п'ятому розділі «Вирощування оксидних монокристалів для застосувань ядерної фізики і сцинтиляційної техніки» приведені результати досліджень сцинтиляційних характеристик кристалів боратів, які можуть використовуватися для реєстрації нейтронів, представлені дані про виготовлення та характеристики сцинтиляційних приладів на основі кристалів CdWO_4 , показана можливість та проаналізовані особливості використання кристалів для дослідження ядерних реакцій з великим періодом напіврозпаду методом сцинтиляційного болометра. Показано, що світловий вихід LY досліджених кристалів боратів невисокий і не перевищує 8% від світлового виходу кристала $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, що недостатньо для практичного використання в сцинтиляційних детекторах нейтронів. Представлені результати розробки високочутливого порталу для місць пересування пасажирських потоків на основі кристала CdWO_4 , який суміщає дві функції – металодетектора та радіаційного детектора (додаток 3 дисертації). Портал комплектуються двома сцинтиляційними детекторами з вдосконаленими характеристиками, які характеризуються підвищеною ефективністю реєстрації γ - випромінювання в діапазоні 30—300 кеВ. Для реєстрації нейтронів і γ - випромінювання використовуються ті самі детектори. Представлені дані про вирощування та можливість дослідження кристалів CaMoO_4 , PbWO_4 , PbMoO_4 , $\text{Li}_6\text{Eu}(\text{BO}_3)_3$ методом сцинтиляційного болометра. З використанням радіаційночистих компонентів, в тому числі свинцю археологічного походження, методом Чохральського вирощені монокристали PbMoO_4 і $\text{Li}_6\text{Eu}(\text{BO}_3)_3$, на їх основі створено нові елементи для сцинтиляційних болометрів, які використані у фундаментальних міжнародних проектах ядерної фізики по дослідженню ядерних реакцій з великим періодом напіврозпаду. За допомогою кристала $\text{Li}_6\text{Eu}(\text{BO}_3)_3$ вперше достеменно зареєстровано α -розпад ізотопу ^{151}Eu (додаток 7 дисертації).

Ступінь обґрунтованості та достовірність наукових положень і висновків дисертації

Основні результати дисертаційної роботи повністю опубліковані у фахових періодичних виданнях, були представлені на спеціалізованих національних та міжнародних конференціях. При проведенні досліджень були використані апробовані сучасні методи та методики. Обробку і аналіз експериментальних даних здійснено з використанням сучасних уявлень про властивості лазерних оксидних матеріалів, що добре узгоджується з відомими літературними даними. Таким чином, **обґрунтованість** та **достовірність** одержаних наукових результатів та сформульованих висновків дисертації на їх основі не викликає сумнівів.

Апробація роботи відбулася на спеціалізованих національних та міжнародних конференціях. Публікації автора (28 статей у періодичних фахових наукових виданнях, 2 глави в колективних монографіях, 7 праць в матеріалах конференцій, 15 тез доповідей та 4 патенти України) повністю

відображають результати роботи. Автореферат дисертації відповідає її змісту та містить основні наукові результати.

У той же час до роботи є зауваження:

- У розділі 2 не досить повно обґрунтовані технологічні етапи підготовки шихти для вирощування кристалів ортоборатів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$, а саме, температури, часи витримки і кількість ступенів термообробки. Оскільки ці етапи є одними з пунктів наукової новизни технологічної частини дисертації.
- Для вирощування кристалів подвійних боратів методом Чохральського в роботі були використані два типу тиглів, із Ir і Pt, які суттєво відрізняються по характеристикам і вартості. У роботі не приведено аналізу цих експериментів, та не висловлено рекомендації по використанню відповідного тигля.
- На с. 98 на рис. 2.31 приведені залежності ККД від потужності накачування активних елементів із вирощених монокристалів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Yb},\text{Er}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}$), із яких видно що ККД залежить від прозорості вихідного дзеркала. Однак у роботі цьому результату не приділено достатньої уваги.
- В роботі йдеться про розшифровку структури кристала $\text{Ca}_3\text{Nd}_2(\text{BO}_3)_4$ і стверджується, що це зроблено вперше, але не наведено посилання на цю не рядову подію. І в пунктах наукової новизни цей факт відсутній.
- На с. 130 приведені дані і аналіз оптичних змін в кристалах $\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7:\text{Yb}$ після їх відпалу на повітрі при температурі 1000°C . Цей відпал по задумці авторів повинен був привести до збільшення концентрації іонів Yb^{3+} . Однак, результат був протилежним. В роботі недостатньо аналізується цей ефект.
- На с. 133 на рис. 3.14 подано криві посилення поглинання при різних заселеннях електронних рівнів. Із опису не зовсім ясно, це експериментальні, чи розрахункові дані.
- На с. 54 в таблиці 3.2 приведено дані концентрації елементів у кристалах $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$, що вирощені в різних умовах. Подані дані демонструють суттєвий вплив атмосфери вирощування на концентрації елементів кристалів. У той же час автори не приводять важливу інформацію про те, із яких частин були взяті зразки. Це значно знижує цінність одержаних результатів хімічного аналізу.
- На с. 114, 115, йдеться про дослідження оптичних властивостей кристалів $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{La}, \text{Gd}, \text{Nd}$), говориться про край фундаментального поглинання на основі спектрів оптичного пропускання (рис. 3.4 і 3.5). Це не зовсім вірно, так як край фундаментального поглинання можливо аналізувати на основі спектрів поглинання або оптичної щільності.
- У роботі використовуються невдалі вирази. Наприклад, в описі й висновках до розділу 2 «Розроблення технології вирощування та властивості кристалів подвійних боратів» автор неодноразово використовує вираз «підбір умів вирощування», що не відображає науковий зміст роботи. Було б правильно використовувати обороти «встановлення умов» або «визначення умов».

На с. 53 розділу 2 роботі говориться, що для хімічного визначення компонентів шихти «був розроблений новий метод аналізу». На мою думку, слід писати «був використаний новий метод аналізу», так як це зроблено іншими вченими. На с. 101 у висновках, пункт 8, «В результаті розробленої технології вирошування вперше отримана лазерна генерація на довжині хвилі 1,06 мкм при використанні активних елементів». Цей невдалий вираз повторюється на с. 265 в основних висновках та відволікає від суті важливого наукового результату, який одержаний в роботі.

0. В окремих місцях дисертації зустрічаються граматичні помилки. Наприклад, на с. 22, 24 «стоковий компонент», замість «стоксовий компонент». Підпис до рис. 3.30 (стор. 164) не відповідає нумерації рисунка. У формулі 3.4 на с. 138 пропущений символ швидкості.

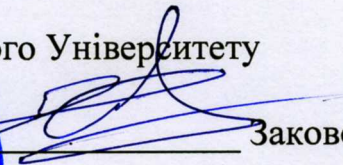
Однак, ці зауваження не знижують позитивну оцінку дисертації та її науково-практичної цінності. Таким чином, дисертація «Технології отримання монокристалів боратів, ванадатів, вольфраматів та молібдатів для активних елементів лазерів з довжинами хвиль 1,06 і 1,5 мкм» є завершеною науковою працею, яку виконано на високому науковому рівні з використанням сучасних методів дослідження, повністю відповідає вимогам Департаменту атестації кадрів Міністерства освіти та науки України щодо робіт на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук, а її автор, Шеховцов Олександр Миколайович, заслуговує присвоєння наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.27.06 – технологія, обладнання та виробництво електронної техніки.

Доктор технічних наук,
професор кафедри фізики
Національного Технічного Університету
«Харківський Політехнічний Інститут»



Семенов О. В.

Підпис Семенова О.В. засвідчую,
Вчений секретар Національного Технічного Університету
«Харківський Політехнічний Інститут»
професор



Заковоротний О. Ю.