

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной  
и исследовательской деятельности  
ФГАОУ ВО «Южный федеральный  
университет»

доктор химических наук

А.В. Метелица

« 18 » февраля 2021 г.

### Отзыв ведущей организации

федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет» на диссертацию Хаммуд Алаа “Исследование синтезированных монокристаллов двойного молибдата бария-висмута – многофункциональной лазерной и нелинейной среды”, представленную на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Использование кристаллических материалов является одним из основных и важных способов генерации лазерного излучения. Расширение спектрального диапазона лазерного излучения является одной из приоритетных задач в квантовой электронике, где оно используется в широком круге областей: в медицинских целях, оптической локации, адаптивной оптике, при обработке материалов и т. д.

Монокристаллы двойного молибдата и вольфрамата являются известными многофункциональными лазерными и нелинейными средами. Эти соединения являются производными  $\text{CaWO}_4$  со структурой шеелита, где ионная пара  $\text{M}^{2+}\text{T}^{3+}$  замещает два иона  $\text{Ca}^{2+}$ , или тройная и ионная вакансия  $\text{M}^{2+}\text{T}_2^{3+}$  замещает четыре иона  $\text{Ca}^{2+}$ , а вольфрам может быть заменен молибденом. Кристаллы  $\text{MT}(\text{XO}_4)_2$  (где  $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ;  $\text{T} = \text{Gd}, \text{Y}, \text{Lu}, \text{Bi}$ ;  $\text{X} =$

W, Mo) и  $BaT_2(MoO_4)_4$  – где  $T = Gd, Nd$ , легированные различными трехвалентными лантаноидами, известны как высокоэффективные лазерные среды [4,6]. Некоторые из этих кристаллов, такие как  $KGd(WO_4)_2$ ,  $NaLa(WO_4)_2$ ,  $NaBi((W,Mo)O_4)_2$ ,  $KDy(WO_4)_2$  и  $KLu(WO_4)_2$ , также демонстрируют значительный эффект ВКР, и они являются перспективными активными средами.

Недавно обнаружено новое соединение  $BaBi_2(MoO_4)_4$  с шеелитоподобной структурой. Поскольку ионы  $Bi^{3+}$  могут быть заменены трехвалентными активными ионами редкоземельных элементов,  $BaBi_2(MoO_4)_4$  можно рассматривать в качестве потенциального лазерного материала, которое кристаллизуется в моноклинной системе пространственной группы  $C2/c$ . Кристаллическая структура вдоль оси  $c$  состоит из слоев единиц  $[Bi_2O_2]$  и многогранников  $BaO_{10}$ , окруженных изолированными тетраэдрами  $MoO_4$ , т.е. структура  $BaBi_2(MoO_4)_4$  упорядочена отдельными участками для катионов  $Ba$  и  $Bi$ . Известно, что упорядоченные моноклинные двойные молибдаты и вольфраматы по сравнению с неупорядоченными тетрагональными имеют более узкие полосы поглощения и люминесценции, и большие сечения поглощения и люминесценции примесных ионов, что важно для производства компактных твердотельных лазеров с диодной накачкой. С другой стороны, наличие изолированных комплексов  $[MoO_4]^{2-}$  в сочетании с тяжелыми и крупными катионами  $Ba^{2+}$  и  $Bi^{3+}$  позволяет прогнозировать узкие ширины линий и большие сечения внутренних колебаний анионного комплекса  $[MoO_4]^{2-}$  в КР спектре, что предполагает значительный эффект (ВКР) в этой среде.

В настоящее время отсутствуют литературные данные о росте объемных монокристаллов  $BaBi_2(MoO_4)_4$ , которые необходимы для проведения оптических и спектральных исследований.

Таким образом, разработка методики выращивания объемных монокристаллов  $BaBi_2(MoO_4)_4$ , как номинально чистых, так и легированных редкоземельными элементами, исследования их спектральных свойств имеет важное значение для их дальнейшего применения в различных областях

науки и техники. Все вышесказанное обосновывает актуальность выбранной автором темы исследования.

**Структура диссертации.** Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения, списка литературы, состоящего из 99 наименований. Работа содержит 111 страниц, включая 46 иллюстраций и 12 таблиц.

**Во введении** кратко обосновывается актуальность выбранной темы, определяются цель работы, необходимые задачи для достижения поставленной цели, научная новизна работы, положения, выносимые на защиту и основные результаты, опубликованные работы, общая характеристика и объем работы.

**В первой главе** проводится обзор научных публикаций, близких к теме диссертационного исследования. Рассматриваются кристаллическая структура двойного молибдата бария-висмута и свойства твердого раствора  $BaBi_2Mo_{4-x}W_xO_{16}$  ( $0,25 \leq x \leq 1$ ). Приводится фазовая диаграмма системы  $BaMoO_4 - Bi_2(MoO_4)_3$ . Описываются три основных метода выращивания кристаллов  $BaBi_2(MoO_4)_4$ : метод Чохральского, метод BSSG, кристаллизация из раствора. Сравниваются характеристики спектров комбинационного рассеяния молибдатов бария-висмута. Подробно приводятся спектральные свойства кристалла  $Nd^{3+}$ : BGM. Сделаны выводы о необходимости дополнительных исследований.

**Во второй главе** излагаются методики спектроскопических исследований, показана схема и установки для исследования распределения  $Nd^{3+}$  вдоль образца кристаллической пластины, после этого приведена схема и методика исследования спектров КР при высоких температурах, затем описаны способы проведения дифференциально-термического и рентгенофазового анализа.

**В третьей главе** представлены данные кривой ДТА  $BaY_2(MoO_4)_4$  и спектр КР  $BaY_2(MoO_4)_4$  при различных температурах, а также приведена экспериментальная рентгенограмма спеченных порошков BGM, BYM и BViM и эталонная картина  $BaGd_2(MoO_4)_4$ , после этого рассмотрено сравнение параметров наиболее интенсивных высокочастотных КР полос соединений BViM, BGM и BYM и ВКР – активной полосы  $\nu_1 (A_g)$   $BaWO_4$ .

Построена фазовая диаграмма системы  $\text{BaMoO}_4 - \text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3$ . Оценена лучевая стойкость для кристаллов  $\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$  и  $\text{BaGd}_2(\text{MoO}_4)_4$ , которая составила примерно  $500 \text{ МВт/см}^2$ .

**В четвёртой главе** излагаются методики проведения ростовых экспериментов, приведены разработанные автором методики выращивания монокристаллов двойного молибдатов бария-висмута, указана методика измерения теплового градиента в печи с помощью платина-платинородиевой термопары типа В, приводятся результаты необходимых тепловых измерений, также описан экспериментальный способ и условия для выращивания монокристаллов бария-висмута, легированных  $\text{Nd}^{3+}$ . Представлены данные спектрально-люминесцентных свойств кристалла:  $\text{Nd}^{3+}:\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$ , полученных кристаллов с концентратами  $\text{Nd}^{3+}$  6 ат. % ( $3,6 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ) и 2,42 ат. % ( $1,46 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ).

**В заключении** сформулированы основные результаты работы.

#### **Научная новизна**

1. Впервые разработана методика синтеза кристаллов  $\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$ ;  
– впервые в мировой практике синтезированы кристаллы  $\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$  и  $\text{Nd}:\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$  с концентрациями  $\text{Nd}^{3+}$  в кристалле: 6 ат. % ( $3,6 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ) и 2,42 ат. % ( $1,46 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ );  
– впервые исследованы спектры пропускания полученных номинально чистых кристаллов  $\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$ .
2. Впервые исследованы спектроскопические характеристики кристалла  $\text{Nd}:\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$  (спектры поглощения и люминесценции, кинетики затухания люминесценции), с помощью теории Джадда-Офельта рассчитаны параметры интенсивности  $\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$ .
3. Методами дифференциального термического анализа, высокотемпературного комбинационного рассеяния впервые построена фазовая диаграмма системы  $\text{BaMoO}_4 - \text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3$ , исследована зависимость положений колебательных полос в спектрах КР  $\text{BaY}_2(\text{MoO}_4)_4$  от температуры, проведено исследование спектров КР монокристаллов  $\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$  (ВВМ),  $\text{BaGd}_2(\text{MoO}_4)_4$  (ВГМ) и твердофазного спеченного соединения  $\text{BaY}_2(\text{MoO}_4)_4$  (ВYM);

– проведен рентгено-фазовый анализ спеченных порошков BGM, ВУМ и ВВiM.

4. Впервые проведены эксперименты по синтезу и выращиванию кристалла ВУМ с помощью растворителя  $\text{MoO}_3$ , которые показали, что в процессе роста происходит обратимый переход из моноклинной фазы в высокотемпературную модификацию соединения неизвестной структуры и его разложение в твердой фазе. Это указывает на тот факт, что монокристаллы ВУМ не могут быть выращены, что делает невозможным выращивание монокристалла по разработанной методике.

**Достоверность результатов** Научные результаты выполненной работы обладают высокой степенью достоверности, что обеспечивается использованием современных экспериментальных методик, применением методов и теоретических подходов, обработка экспериментальных данных и сравнение их с теоретическими исследованиями.

#### **Использование результатов**

– разработано дополнительное устройство (ростового узла), позволяющее получать монокристаллы двойного молибдата бария-висмута, которое может быть использовано при вынашивании других кристаллов;

– получены легированные кристаллы при различных концентрациях  $\text{Nd}^{3+}$  в кристалле (6 ат.% ( $3,6 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ) и 2,42 ат. % ( $1,46 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ )), что позволяет детально и точно изучить влияние  $\text{Nd}^{3+}$  ионов на кристаллическую решетку, и, соответственно влияние на лазерную генерацию;

– результаты исследований спектральных – люминесцентных свойств  $\text{Nd}^{3+}:\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)$ , применение теории Джадда-Офельта, определение оптических свойств этих кристаллов, используются в учебном процессе при подготовке магистров (физиков) и в научных программах, специализирующихся на изучении кристаллической структуры и лазерной генерации.

#### **Некоторые замечания.**

1. В диссертации не описана методика измерения лучевой стойкости кристаллов барий-гадолиниевого и барий-висмутового молибдатов.

2. Не уточняется, почему при выращивании кристаллов барий-висмутового молибдата в качестве растворителя использовался оксид молибдена.

3. В тексте диссертации присутствуют грамматические ошибки.

4. В диссертационной работе отсутствуют данные экспериментов по лазерной генерации на исследуемых кристаллах

5. Не проведено исследование структуры высокотемпературной модификации соединения.

Отмеченные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы и не снижают научной и практической значимости выполненной работы.

**В целом** диссертация представляет собой вполне законченное фундаментальное исследование по актуальной тематике выполненное на высоком научном уровне. Все результаты работы своевременно опубликованы и обсуждались на многочисленных конференциях и семинарах. Автореферат полно и правильно отражает содержание диссертации.

Диссертационная работа Хаммуд Алаа на тему «Исследование синтезированных монокристаллов двойного молибдата бария-висмута – многофункциональной лазерной и нелинейной среды» соответствует паспорту научной специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния и физико-математической отрасли науки:

формуле паспорта специальности, так как в диссертации рассматриваются вопросы «Основой специальности является теоретическое и экспериментальное исследование природы кристаллических и аморфных, неорганических и органических веществ в твердом и жидком состояниях и изменение их физических свойств при различных внешних воздействиях» (в диссертации рассматриваются вопросы теоретического и экспериментального исследования методами дифференциального термического анализа, высокотемпературного комбинационного рассеяния впервые построена фазовая диаграмма системы  $\text{BaMoO}_4\text{-Y}_2(\text{MoO}_4)_3$ , исследована зависимость положений колебательных полос в спектрах КР

(BYM) от температуры, проведено исследование спектров КР монокристаллов (BViM), (BGM) и твердофазного спеченного соединения  $\text{BaY}_2(\text{MoO}_4)_4$  (BYM); проведен рентгено-фазовый анализ спеченных порошков BGM, BYM и (BViM));

пункту 4 «Теоретическое и экспериментальное исследование воздействия различных видов излучений, высокотемпературной плазмы на природу изменений физических свойств конденсированных веществ» (в диссертации исследованы спектральных–люминесцентных свойств кристалла  $\text{Nd:BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$  (спектры поглощения и люминесценции, кинетики затухания люминесценции), с помощью теории Джадда-Офельта рассчитаны параметры интенсивности  $\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$ ).

**Диссертация** «Исследование синтезированных монокристаллов двойного молибдата бария-висмута – многофункциональной лазерной и нелинейной среды» оформлена в соответствии с пунктом 30 Положения о совете по защите диссертаций на соискание учёной степени кандидата наук, на соискание учёной степени доктора наук и с ГОСТом Р 7.0.11-2011.

Диссертация **соответствует требованиям**, установленным Положением о присуждении учёных степеней к кандидатским диссертациям, в том числе п.9, является научно-квалификационной работой, в которой решена научная задача (синтез монокристаллов двойного молибдата бария-висмута и исследования физических и оптических свойств полученных кристаллов).

**Диссертация** соответствует требованиям п. 14 Положения о присуждении учёных степеней, соискатель ученой степени в диссертации ссылается на авторов и источники заимствования материалов или отдельных результатов.

**Диссертация** «Исследование синтезированных монокристаллов двойного молибдата бария-висмута – многофункциональной лазерной и нелинейной среды» Хаммуд Алаа **рекомендуется к защите** на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Отзыв подготовлен доктором физико-математических наук (01.04.07 – физика конденсированного состояния), профессором, заведующего отделом интеллектуальных материалов и нанотехнологий НИИ физики Южного федерального университета Резниченко Ларисой Андреевной (344090, г. Ростов-на-Дону, просп. Стачки, 94, тел.2434066, lareznichenko@sfnedu.ru).

Отзыв на диссертацию Хамммуд Алаа “Исследование синтезированных монокристаллов двойного молибдата бария-висмута – многофункциональной лазерной и нелинейной среды” обсужден и утвержден на семинаре отдела Интеллектуальных материалов и нанотехнологий НИИ физики ЮФУ (протокол № 1 от 11 февраля 2021 года).

Заведующий отделом  
интеллектуальных материалов и  
нанотехнологий НИИ физики  
Южного федерального  
университета, доктор физико-  
математических наук, профессор

Резниченко Лариса Андреевна

Подпись Резниченко Л.А. удостоверено  
Уч. секретарь НИИ физики Резниченко Л.А. Резниченко

