

ОТЗЫВ
официального оппонента о диссертации
Хаммуд Алаа

на тему: «Исследование синтезированных монокристаллов двойного молибдата бария-висмута – многофункциональной лазерной и нелинейной среды», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

1. Актуальность темы и цель исследования.

Расширение спектрального диапазона лазерного излучения является одной из приоритетных задач квантовой электроники. Использование кристаллических материалов является одним из основных и важных способов генерации лазерного излучения, которое используется в широком круге областей: в медицине, оптической локации, адаптивной оптике и при обработке материалов. Таким образом, генерация лазерного излучения оказывает существенное влияние на современные научные и технические приложения. Недавно обнаружено новое соединение $\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$ с шеелитоподобной структурой. Поскольку ионы Bi^{3+} могут быть заменены трехвалентными активными ионами редкоземельных элементов, то монокристаллы $\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$ можно рассматривать в качестве потенциального лазерного материала. $\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$ кристаллизуется в моноклинной системе пространственной группы $C2/c$, кристаллическая структура вдоль оси a состоит из слоев единиц $[\text{Bi}_2\text{O}_2]$ и многогранников BaO_{10} , окруженных изолированными тетраэдрами MoO_4 , поэтому структура $\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$ 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 $[\text{MoO}_4]^{2-}$ в сочетании с

тяжелыми и крупными катионами Ba^{2+} и Bi^{3+} позволяет прогнозировать узкие ширины линий и большие сечения внутренних колебаний анионного комплекса $[\text{MoO}_4]^{2-}$ в спектре комбинационного рассеяния (КР), что предполагает значительный эффект вынужденного комбинационного рассеяния (ВКР) в этой среде.

В настоящее время отсутствуют литературные данные о росте объемных монокристаллов $\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$, которые необходимы для проведения оптических и спектральных исследований.

Таким образом, разработка методики выращивания объемных монокристаллов $\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$, 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. Это и обосновывает актуальность выбранной темы исследования.

Целью диссертационного исследования Хаммуд Алаа «Исследование синтезированных монокристаллов двойного молибдата бария-висмута – многофункциональной лазерной и нелинейной среды» является разработка методики выращивания монокристаллов двойного молибдата бария-висмута и исследования физических и оптических свойств полученных кристаллов.

2. Научная новизна и практическая значимость исследований.

В диссертации Хаммуд. Алаа представлены результаты, обладающие научной новизной, имеющие практическую значимость:

1. Впервые разработана методика синтеза кристалла $\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$:

– 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 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 спектр 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 Ω_2 , Ω_4 , Ω_6 .

3. Методами дифференциального термического анализа, высокотемпературного комбинационного рассеяния впервые построена фазовая диаграмма системы $\text{BaMoO}_4-\text{Y}_2(\text{MoO}_4)$, исследована зависимость положений колебательных полос в спектрах КР $\text{BaY}_2(\text{MoO}_4)_4$ от температуры, проведено исследование спектров КР монокристаллов $\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$ (BBiM), $\text{BaGd}_2(\text{MoO}_4)_4$ (BGM) и твердофазного спеченного соединения $\text{BaY}_2(\text{MoO}_4)_4$ (BYM);

– проведен рентгено-фазовый анализ спеченных порошков BGM, BYM и BBiM.

4. Впервые проведены эксперименты по синтезу и выращиванию кристалла BYM с помощью растворителя MoO_3 , которые показали, что в процессе роста происходит обратимый переход из моноклинной фазы в высокотемпературную модификацию соединения неизвестной структуры и разложение его в твердой фазе. Это указывает на тот факт, что монокристаллы BYM не могут быть выращены по разработанной методике.

3. Практическая значимость

- разработано дополнительное устройство (ростового узла), позволяющее получать монокристаллы двойного молибдата бария-висмута;
- получены легированные кристаллы при различных концентрациях 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 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.

На основе полученных Хаммуд Алаа теоретических и экспериментальных результатов, решены следующие **задачи**:

1. Разработана методика выращивания образцов номинально чистых и легированных Nd³⁺ оптических монокристаллов BaBi₂(MoO₄)₄ и исследованы оптические свойства (спектр пропускания) полученных номинально чистых кристаллов BaBi₂(MoO₄)₄.
2. Исследованы спектрально-люминесцентные свойства кристаллов двойного молибдата бария-висмута, легированных Nd³⁺ ионами с разными концентрациями в кристалле.
3. Исследован структурно-фазовый переход в соединения BaY₂(MoO₄)₄ методом высокотемпературного комбинационного рассеяния (КР-спектроскопии) и сравнить КР спектры соединений двойных молибдатов BaR₂(MoO₄)₄ (где R = Bi, Y, Gd).
4. Оценить возможность синтеза кристалла BaY₂(MoO₄)₄ при использовании в качестве растворителя оксида молибдена.

4. Обоснованность и достоверность научных положений и выводов.

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

Результаты диссертационного исследования опубликованы в 9 научных работах: 1 – в издании, входящем в Scopus; 2 – в изданиях, рекомендованных ВАК РФ; 6 – в тезисах докладов конференций.

5. Краткая характеристика основного содержания 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 литературы. Рассматриваются кристаллическая структура двойного молибдата бария-висмута и свойства твердого раствора $\text{BaBi}_2\text{Mo}_{4-x}\text{W}_x\text{O}_{16}$ ($0,25 \leq x \leq 1$). Анализируется фазовая диаграмма системы $\text{BaMoO}_4 - \text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$. Описываются три основных метода выращивания кристаллов $\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$: метод Чохральского, метод BSSG, кристаллизация из раствора. Рассматриваются характеристики спектров комбинационного рассеяния молибдатов бария-висмута. Представлены детальные спектральные свойства кристалла Nd^{3+} : BGM, приведены выводы.

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

В **третьей главе** представлены данные кривой ДТА $\text{BaY}_2(\text{MoO}_4)_4$ и спектр КР $\text{BaY}_2(\text{MoO}_4)_4$ при различных температурах, а также приведены экспериментальная рентгенограмма спеченных порошков BGM, BYM и BBiM и эталонная картина BaGd_2 , после этого сравнительные параметры наиболее интенсивных высокочастотных КР полос соединений BBiM, BGM и BYM и ВКР –активной полосы $\nu_1 (A_g)$ BaWO_4 . Построена фазовая диаграмма системы $\text{BaMoO}_4 - \text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3$. Лучевая стойкость для кристаллов $\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$ и $\text{BaGd}_2(\text{MoO}_4)_4$ оценивалась примерно в $500 \text{ МВт}/\text{см}^2$;

В **четвёртой главе** излагаются методики проведения ростовых экспериментов, приведены разработанные автором методики выращивания монокристаллов двойного молибдата бария-висмута, затем указана методика измерения теплового градиента в печи, которое проводилось с

помощью платина-платинородиевой термопары типа В, приводятся результаты необходимых тепловых измерений, также указаны описан экспериментальный способ и условия для выращивания монокристаллов бария-висмута, легированных Nd³⁺. Сообщается о получении кристаллов с концентратами Nd³⁺ 6 ат.% ($3,6 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$) и 2,42 ат. % ($1,46 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$), представлены спектрально-люминесцентные свойства кристалла Nd³⁺:BaBi₂(MoO₄)₄.

В заключении сформулированы основные результаты работы.

В целом диссертация ХаммудАлаа является законченным исследованием, представляет решение актуальной задачи.

6. Замечания по работе.

К содержанию работы могут быть сделаны следующие замечания:

1. Вводная часть с обоснованием актуальности слишком затянута, но при этом не даются четкие формулировки, определения некоторых понятий. Например, зачем и как оценивались лучевая стойкость для кристаллов BaBi₂(MoO₄)₄ и BaGd₂(MoO₄)₄?

2. Почему автор использовал для выращивания монокристаллов метод вытягивания из собственного раствора-расплава? Точные причины использования такого метода не приведены.

3. В тексте диссертации и автореферата имеются ошибки и опечатки. При оформлении текста также следовало бы соблюдать правила технического редактирования.

Общее заключение. Основные результаты диссертации опубликованы в 9 научных работах, в том числе: 1 – в издании, входящем в Scopus; 2 – в изданиях, рекомендованных ВАК РФ; 6 – в тезисах докладов конференций.

Результаты диссертационного исследования прошли апробацию на нескольких конференциях и научных семинарах.

Автореферат и опубликованные работы достаточно полно отражают основное содержание диссертации и характеризуют результаты проведённых исследований.

Уровень решаемых задач представляется соответствующим требованиям.

Таким образом, диссертация Хаммуд Алаа «Исследование синтезированных монокристаллов двойного молибдата бария-висмута – многофункциональной лазерной и нелинейной среды» удовлетворяет требованиям предъявляемым к кандидатским диссертациям Положения о присуждении ученых степеней, утвержденным Правительством Российской Федерации (п.п. 9 - 14), а ее автор, Хаммуд Алаа, заслуживает присвоения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07-физика конденсированного состояния.

Официальный оппонент,
профессор кафедры инженерных дисциплин и управления,
Новороссийский политехнический институт (филиал)
ФГБОУ ВО «Кубанский государственный технологический университет»,
доктор физико-математических наук, доцент
(01.04.05 – оптика)

Новороссийский политехнический институт (филиал)
ФГБОУ ВО Кубанский государственный технологический университет,
профессор кафедры инженерных дисциплин и управления
353900, Новороссийск, ул. Карла Маркса, 20
Тел. 8(8617)641814
vshemanin@mail.ru
<http://www.npi.edu.ru>

