

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной работе
и инновациям ФГБОУ ВО «Кубанский
государственный университет»

доктор биологических наук, профессор

М.Г. Барышев

2019 г.



Отзыв

ведущей организации федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кубанский государственный университет» на диссертационную работу Саниной Виктории Вячеславовны на тему: «Исследование зарядового состояния ионов хрома и возможных механизмов его формирования в кристаллах форстерита», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.27.06 – Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники

Актуальность темы диссертации. Кристаллы форстерита, активированные хромом, $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}^{4+}$ – эффективный материал для оптических элементов лазеров, работающих в импульсном и непрерывном режимах с возможностью перестройки лазерного излучения в диапазоне 1173 – 1338 нм в импульсном режиме и в непрерывном режиме. Они нашли свое применение в различных областях науки и техники таких как медицина, телекоммуникации, лидары, дальномеры, системы автоматического управления летающими аппаратами, военное дело. Важнейшей отличительной особенностью легированных хромом кристаллов форстерита является то, что ионы хрома присутствуют в кристаллах $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}$ одновременно в различных валентных состояниях и занимают разные структурные позиции.

Одной из основных проблем, сдерживающих широкое применение устройств на основе форстерита $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}$ является сравнительно низкие концентрации ионов Cr^{4+} , а также присутствие паразитных форм хрома, Cr^{2+} и Cr^{3+} . Решение данной проблемы уже на протяжении многих лет продолжает оставаться важной и актуальной научной задачей.

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав и выводов, списка цитируемой литературы, включающего 116 наименования. Текст работы изложен на 159 печатных страницах, включает 7 таблиц, 39 рисунков.

Во введении обоснована актуальность исследования, поставлена цель и предложены задачи для ее достижения, определены объекты исследования, показана научная новизна и практическая значимость работы, аргументирована достоверность полученных результатов. Также приведены положения, выносимые на защиту, результаты апробации работы.

В первой главе приведен обзор научно-технической литературы, в котором кратко изложена история развития лазерной генерации на монокристаллах форстерита, возможность применения лазеров на их основе, а так же недостатки хром-форстерита, как лазерного кристалла, и опробованные на данный момент пути их устранения. Приведены данные о составе, структуре и физико-химических свойствах форстерита и точечных дефектах, характерных для данных кристаллов.

Во второй главе описаны методы получения и исследования экспериментальных образцов, используемые при этом материалы, их класс чистоты.

В третьей главе приведены результаты исследований серии монокристаллов хром-форстерита $\text{Cr}:\text{Mg}_2\text{SiO}_4$, выращенных в различных атмосферах: стандартной слабо-окислительной, квази-инертной и сильно окислительной, а также с различными дополнительными гетеровалентными легирующими примесями (Li^+ , Al^{3+} , Sc^{3+}). Представлены поляризованные спектры оптического поглощения в спектральном диапазоне от 200 до 2000 нм. Используя специально для хром-форстерита разработанную

математическую модель, автору удалось разложить эти спектры на элементарные гауссианы и, тем самым, разделить вклады всех трех основных валентностей хрома: Cr^{3+} , Cr^{4+} и Cr^{2+} . В п. 3.2 приведены результаты лазерных генерационных экспериментов в непрерывном режиме, в режиме перестройки длины волны генерации и в режиме синхронизации мод, а также кинетика затухания люминесценции ионов Cr^{4+} при комнатной температуре.

Четвертая глава посвящена изучению динамики изменения соотношений концентраций разновалентных форм хрома в кристаллах хром-форстерита в процессе их длительного высокотемпературного окислительного отжига. Приведены спектры оптического поглощения кристалла хром-форстерита до отжига и тонкой посветлевшей после отжига пластинки. Определены оптимальные условия отжига. Представлены результаты изучения динамики изменения интенсивностей характерных полос поглощения разновалентных форм хрома в процессе длительного высокотемпературного многостадийного окислительного отжига.

В пятой главе приведены результаты исследований влияния соотношения концентраций MgO/SiO_2 в расплавах, из которых выращивались кристаллы хром-форстерита на концентрации ионов Cr^{4+} и Cr^{3+} в полученных образцах. Установлено, что избыток MgO в расплаве, из которого выращиваются кристаллы хром-форстерита, приводит к возможности увеличения вхождения четырехвалентного хрома. Вхождение трехвалентного хрома при этом также улучшается, но только вплоть до избытка MgO в расплаве 1 мол. %, затем этот процесс выходит на насыщение.

В заключении приведены результаты и выводы диссертационного исследования.

Достоверность и обоснованность результатов

Достоверность и обоснованность полученных результатов обеспечиваются использованием метрологически аттестованной

технологической и измерительной аппаратуры, применением отвечающих современным стандартам методов изготовления объектов исследования и измерения их характеристик. По ряду сопоставимых объектов результаты автора диссертации находятся в согласии с результатами отечественных и зарубежных исследовательских групп. Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ (проекты №15-02-07621, №18-33-01200), РНФ (№ 18-12-00517), Грант Президента РФ на поддержку ведущих научных школ НШ-8503.2016.2.

Оценка новизны

Новизну работы автор диссертации устанавливает на основе выводов по работе. Среди них можно отметить следующие:

Методами оптической абсорбционной спектроскопии с разложением спектров поглощения на элементарные гауссианы на концентрационных сериях образцов системно исследована зависимость концентраций разновалентных форм хрома в кристаллах хром-форстерита от условий выращивания.

Исследованы динамики эволюции концентраций разновалентных форм хрома в кристаллах хром-форстерита, выращенных в различных условиях, в процессе их длительного высокотемпературного окислительного отжига.

Получена лазерная генерация на кристаллах Cr-форстерита с дополнительной легирующей примесью Sc^{3+} . Полученные генерационные характеристики сопоставлены с аналогичными характеристиками, измеренными в аналогичных условиях для кристалла без скандия.

Практическая значимость диссертации

1. Показано, что введение в состав кристалла хром-форстерита ионов скандия резко снижает содержание трехвалентного хрома. Генерационные характеристики такого кристалла заметно превышают аналогичные характеристики кристалла без скандия.

2. Показано, что длительный высокотемпературный окислительный отжиг кристалла хром-форстерита, выращенного в стандартных, слабо-окислительных условиях повышает содержание четырехвалентного хрома в кристалле в 1,5 раза, снижает содержание трехвалентного хрома в 2 раза и практически полностью удаляет из него двухвалентный хром.

3. Показано, что рост монокристаллов хром-форстерита методом Чохральского из расплавов, обогащенных MgO, способствует увеличению содержания четырехвалентного хрома в кристаллах до 2 раз по сравнению с кристаллами, выращенными из стехиометрического расплава.

4. Разработанные и подтвержденные экспериментальными исследованиями автором рекомендации по выращиванию и отжигу монокристаллов форстерита могут быть использованы как в технологическом процессе на предприятиях, так и в учебном процессе ВУЗов по профилю «Химические технологии».

Соответствие паспорту научной специальности

Диссертация соответствует паспорту специальности 05.27.06 – Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники, по пунктам 1, 4 и 5.

Области исследований, пункт 1 - Разработка и исследование физико-технологических и физико-химических принципов создания новых и совершенствования традиционных материалов и приборов электронной техники, включая полупроводники, диэлектрики, металлы, технологические среды и приборы микроэлектроники и функциональной электроники. Действительно, в результате работы выявлено три возможных способа совершенствования технологии производства монокристаллов хром-форстерита – традиционного лазерного материала имеющего значительный нереализованный потенциал использования в фотонике и оптоэлектронике;

Области исследований, пункт 4 – Разработка и исследование физико-технологических и физико-химических моделей новых материалов и

приборов по п.1, технологических процессов их изготовления, а также моделей проектирования соответствующего технологического оборудования. Действительно, в работе предложены кристаллохимические модели процессов, происходящих в кристаллах хром-форстерита при длительном высокотемпературном окислительном отжиге кристаллов и при выращивании этих кристаллов из нестехиометрических расплавов. Эти процессы оказывают непосредственное влияние на концентрации ионов хрома различных валентностей в кристаллах, а следовательно и на эксплуатационные характеристики данного материала;

Области исследований, пункт 5 – Физико-химические исследования технологических процессов получения новых и совершенствования существующих материалов электронной техники. Действительно, в работе подробно изучены технологические процессы длительного высокотемпературного окислительного отжига кристаллов хром-форстерита, в частности, построены и кристаллохимически обоснованы динамики эволюции концентраций разновалентных форм хрома, происходящей в рамках этих процессов.

Основные вопросы и замечания по диссертационной работе

Разложение спектров поглощения на элементарные гауссианы и применение метода наименьших квадратов предполагают оценку погрешностей как измерений, так и самих методов. К сожалению, такая оценка в работе не приводится.

Анализ литературных данных автором работы указал на серьезные разночтения по поводу конгруэнтно плавящегося состава форстерита, его области гомогенности в сторону избытка или дефицита того или иного компонента и, соответственно, возможности выращивания однофазных монокристаллов форстерита из расплавов с различными отклонениями от стехиометрии. Поэтому считаю целесообразным изучение микродиаграммы состояния системы $\text{MgO} - \text{SiO}_2$ вблизи соединения Mg_2SiO_4 . Эти

исследования помогли бы более осознанно выбирать условия выращивания и отжига монокристаллов. По тем же причинам аналогичные микродиаграммы можно было бы построить и для случая введения дополнительных оптически неактивных гетеровалентных примесей Li^+ , Sc^{3+} , Al^{3+} .

Прямым дополнительным доказательством наличия Cr^{4+} и его относительной концентрации в выращенных кристаллах могли бы быть исследования спектров ЭПР активированных хромом монокристаллов Mg_2SiO_4 .

Результаты измерений содержания ионов Cr^{2+} , Cr^{3+} и Cr^{4+} в кристаллах по мере роста содержания скандия (рисунок 19) и диапазона перестройки лазеров (рисунок 21) следовало бы построить, используя линии тренда, т.е. с учетом погрешностей.

Чем обусловлен «провал» на рисунке 21 для монокристалла Cr: Mg_2SiO_4 на длине волны 1260 нм?

В работе имеются грамматические ошибки и опечатки, отсутствуют знаки препинания после нумерованных формул, стилистические неточности:

«В работе [28] приводится еще более удручающая картина зависимости...» (стр. 41);

«сопоставить с данными других работ и с логикой здравого смысла...» (стр.49);

«Во избежание этих неприятных явлений...» (стр.68);

«тигель быстро, но без суеты пассатижами извлекался из расплава...» (стр.70).

Подписи к рисункам оформлены не по ГОСТу Р 7.0.11 – 2011 (пример оформления: Рисунок 1 – График зависимости...)

Отмеченные недостатки носят в основном рекомендательный характер и не могут оказать существенного влияния на общую положительную оценку работы. Результаты диссертационной работы обладают **практической значимостью и могут быть рекомендованы к практическому использованию** АО «НИИ «ПОЛЮС» им. М.Ф.Стельмаха», ООО «Авеста-

проект» и другими организациями при совершенствовании технологии производстве монокристаллов хром-форстерита. Это позволит выращивать данные монокристаллы с более высокими характеристиками и расширить сферы применения лазеров на данных кристаллах.

Заключение

Представленная диссертация является научно-квалификационной работой, в которой на основании проведенных автором исследований получены результаты, совокупность которых можно квалифицировать как решение научной задачи, направленной на разработку технологии выращивания монокристаллов для изготовления лазерных активных элементов с улучшенными генерационными характеристиками. По актуальности, новизне, уровню выполнения, объему, научной и практической ценности полученных результатов диссертационная работа полностью отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям по пунктам 9-14 «Положение о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. Основные результаты работы в достаточной мере опубликованы в печати и обсуждены на различных конференциях. В диссертации содержится решение задачи, имеющей значение для развития фотоники и оптоэлектроники, изложены новые научно обоснованные **технические и технологические решения** совершенствования технологии производства активных лазерных материалов, **имеющие существенное значение для развития страны**. Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации.

Автор диссертационного исследования – Санина Виктория Вячеславовна – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности по специальности 05.27.06 – Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники.

Диссертация, автореферат и отзыв ведущей организации обсуждены и одобрены на расширенном заседании кафедры теоретической физики и компьютерных технологий физико-технического факультета ФГБОУ ВО «КубГУ» 5 мая 2019 г., протокол № 11.

Заведующий кафедрой теоретической физики
и компьютерных технологий
доктор физ.-мат. наук, доцент

В.А. Исаев

Профессор кафедры оптоэлектроники
доктор физ.-мат. наук, доцент

Е.В. Строганова

Подписи д.ф.-м.н. Исаева В.А. и
д.ф.-м.н. Строгановой Е.В. заверяю
Начальник управления кадров



ФГБОУ ВО «КубГУ»

350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149

Тел.: +7 (861) 219-95-02

E-mail: rector@kubsu.ru