

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Бобревой Любови Александровны «Физико-химические основы технологий оптически высокосовершенных номинально чистых и легированных нелинейно-оптических монокристаллов ниобата лития с низким эффектом фоторефракции»,
представленной на соискание ученой степени

кандидата технических наук

по специальности 05.17.01 – Технология неорганических веществ

Актуальность темы. Кристаллы ниобата лития занимают лидирующие позиции среди нелинейно-оптических сред, используемых для разработки функциональных оптических и акустооптических элементов. Оптическое качество и дефектная структура монокристаллов ниобата лития определяют параметры и характеристики конечных функциональных элементов, изготовленных на их основе. Поэтому решение задач по совершенствованию качества монокристаллов, разработке регламентов контроля всех стадий технологических процессов получения шихты и монокристаллов с установлением закономерностей формирования особенностей структуры и физических характеристик имеет большое значение для формирования отечественной компонентной базы фотоники и оптоэлектроники.

В связи с этим исследования, представленные в диссертации Бобревой Л.А., направленные на оптимизацию фоторефрактивных свойств и композиционной однородности монокристаллов путем варьирования состава, а также особенностей дефектной структуры, **являются актуальными** и имеющими высокий потенциал прикладного применения в части доработки промышленной технологии получения высокосовершенных монокристаллов ниобата лития.

Научная новизна и практическая значимость исследований. В диссертации Бобревой Л.А. представлены результаты, обладающие научной новизной:

- впервые выполнены сравнительные исследования дефектности, композиционной однородности и фоторефрактивных свойств серии монокристаллов одинарного легирования ($\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (5,26 мол.% MgO), $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (5,38 мол.% MgO), $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (2,12 мас.%), $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (2,02 мас.%), $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (2,05 мас.%), $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (2,12 мас.%), полученных по технологиям прямого легирования расплава и по технологии, использующей гомогенно легированную шихту, синтезированную с применением прекурсоров $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Me}$ ($\text{Me} = \text{Mg}, \text{Zn}$);

- впервые выполнен анализ механизмов образования комплексных дефектов различного типа (обусловленных наличием водородных связей) и динамики их развития в зависимости от состава в сериях кристаллов одинарного легирования $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (0,19 ÷ 5,91 мол.% MgO) и $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (0,04 ÷ 6,5 мол.% ZnO), полученным по технологии прямого легирования расплава;

- впервые выполнен анализ особенностей вхождения легирующих катионов Mg и Fe в структуру кристалла двойного легирования $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (5,05 мол. MgO): Fe (0,009 мол.% Fe_2O_3), выращенного из шихты, синтезированной с использованием гомогенно легированного прекурсора $\text{Nb}_2\text{O}_5:(\text{Mg}, \text{Fe})$, а также в структуру кристаллов двойного легирования $\text{LiNbO}_3:\text{Y}$ (0,24): Mg (0,63 мас.%) и $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ (0,25): Mg (0,75 мас.%), полученных по технологии прямого легирования расплава;

- впервые показано, что технология гомогенного легирования пентаоксида ниобия Nb_2O_5 , разработанная с применением органических растворителей, позволяет получить кристаллы с более высокой концентрацией ОН-групп по сравнению с технологией прямого легирования расплава.

Результаты, имеющие практическую значимость:

- выявлено влияние легирующих примесей Mg , Zn , Fe , Gd , Y на концентрацию ОН-групп, вид комплексных дефектов и особенностей их локализации в структуре кристаллов LiNbO_3 , полученных по технологии прямого легирования расплава и по технологии гомогенного легирования, использующей прекурсор $\text{Nb}_2\text{O}_5:(\text{Mg}, \text{Zn})$;

- сформулирован точный спектроскопический критерий (по ИК-спектрам поглощения ОН-групп и спектрам КРС) соответствия кристаллов ниобата лития высокосовершенным кристаллам стехиометрического состава в рамках использования методов.

Полученные результаты диссертационного исследования являются основанием для доработки промышленной технологии получения высокосовершенных монокристаллов ниобата лития, а разработанные методики успешно интегрированы в научно-образовательный процесс.

Обоснованность и достоверность научных положений и выводов.

Обоснованность и достоверность полученных результатов обеспечена использованием запатентованных методов синтеза шихты и выращивания монокристаллов, разработанных авторским коллективом лаборатории материалов электронной техники ИХТРЭМС КНЦ РАН; применением современного оборудования, а также хорошо зарекомендовавших себя установок оригинальной конструкции; использованием высокоточных лицензионных программ для обработки экспериментальных данных.

Результаты диссертационного исследования докладывались и обсуждались на многочисленных конференциях и научных семинарах, опубликованы в 19 научных работах (13 статей в научных журналах из перечня ВАК, 19 статей в журналах индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus). Подана заявка 2020125423 РФ, МПК G01N21/35 (2006.01). Способ оценки стехиометрии монокристалла ниобата лития / Бобрева Л.А., Сидоров Н.В., Палатников М.Н.; Федер. гос. бюджетное учреждение науки Федер. исследоват. центр «Кольский научный центр РАН» (ФИЦ КНЦ РАН). - № 2020125423/28; заявл. 22.07.20, принято решение о выдаче патента 21.01.2021.

Рекомендации по использованию результатов диссертации. Прикладной аспект научных исследований Бобревой Л.А. напрямую связан с разработкой технологий получения высокосовершенных оптически однородных монокристаллов для компонентной базы фотоники. Результаты диссертационной работы представляют интерес для научно-образовательных центров,

специализирующихся на получении компонентов фотоники, а также учреждений РАН и предприятий, специализирующихся на создании приборов фотоники и оптоэлектроники.

Краткая характеристика основного содержания диссертации.

Диссертация Бобревой Л.А. состоит из введения, шести глав, заключения, списка цитируемой литературы и приложений.

Во введении обосновывается актуальность диссертационного исследования, формулируется цель и основные задачи работы. Представлено описание предлагаемого автором подхода к решению поставленных задач, характеризуется степень новизны полученных результатов и их апробация.

В первой главе проведен подробный обзор фазовых диаграмм двойных и тройных систем ниобата лития, описаны особенности строения и состояния дефектной (вторичной) структуры кристаллов LiNbO_3 , как кислородно-октаэдрической фазы переменного состава. Проведен анализ существующих методов синтеза шихты, легирования шихты, а также анализ химических взаимодействий при твердофазном синтезе шихты ниобата лития. Проведены исследования способов выращивания номинально чистых и легированных кристаллов ниобата лития различного состава. Показано, что ИК-спектроскопия поглощения в области валентных колебаний водородных связей в комплексе с другими методами исследований может быть очень информативной в исследованиях дефектной структуры высокосовершенных монокристаллов ниобата лития.

Во второй главе представлены особенности приготовления объектов исследований и методики их изучения. В главе приведено описание технологических схем получения высокочистых прекурсоров $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Me}$ ($\text{Me} = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Mg}:\text{Fe}$) методом гомогенного легирования, полученных с использованием органических растворителей. Представлены материалы по описанию экспериментальных установок для исследований особенностей дефектной структуры и композиционной однородности кристаллов LiNbO_3 разного состава и генезиса.

В третьей главе диссертации представлены результаты исследований особенностей вторичной структуры номинально чистых кристаллов LiNbO_3 , состав которых близок к стехиометрическому, выращенных двумя способами: из расплава с 58,6 мол.% Li_2O ($\text{LiNbO}_{3\text{стех.}}$) и по технологии НТТSSG из конгруэнтного расплава с добавлением 4,5 и 6,0 мас.% щелочного флюса K_2O . Исследованы возможные комплексные дефекты, обусловленные наличием водородных связей в конгруэнтных и стехиометрических кристаллах и проявление этих комплексов в ИК-спектроскопии ОН-групп. Сформулирован спектроскопический критерий соответствия структуры кристалла LiNbO_3 структуре стехиометрического состава высокой степени совершенства.

В четвертой главе представлены результаты исследований влияния технологий легирования на комплексные дефекты, обусловленные наличием ОН-групп, композиционную однородность и оптические свойства кристаллов LiNbO_3 , легированных магнием в диапазоне концентраций (0,19 – 5,91 мол.% MgO), захватывающем два концентрационных порога – при 3,0 и 5,5 мол.% MgO . Обнаружены и даны объяснения перестройки в дефектной структуре и связанные с ними оптические аномалии, носящие пороговый характер.

В пятой главе приведены результаты исследований влияния особенностей технологии легирования на комплексные дефекты, обусловленные наличием водородных связей, композиционную однородность и оптические свойства серии кристаллов LiNbO_3 , легированных цинком. Показано, что по виду ИК-спектров поглощения в области валентных колебаний водородной связи исследованные кристаллы подразделяются на две группы. Показано, что обнаруженные эффекты скачкообразного поведения спектров и $K_{\text{эф}}$ обусловлены скачкообразным изменением механизмов вхождения катионов Zn в структуру кристалла и характера комплексных дефектов $V_{\text{Li}}\text{-ОН}$, $\text{Nb}_{\text{Li}}\text{-ОН}$ и $\text{Zn}_{\text{Nb}}\text{-ОН}$.

Шестая глава посвящена исследованиям влияния легирующих примесей на формирование комплексных дефектов, обусловленных наличием водородных связей, в кристалле двойного легирования $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5,05):\text{Fe}(0,009 \text{ мол.}\%)$, полученном по технологии гомогенного легирования Nb_2O_5 , а также в кристаллах

двойного легирования $\text{LiNbO}_3:\text{Y}(0,24):\text{Mg}(0,63 \text{ мас.}\%)$, $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}(0,25):\text{Mg}(0,75 \text{ мас.}\%)$, полученных по технологии прямого легирования расплава.

В целом диссертация Бобревой Л.А. является законченным исследованием, в котором представлено решение актуальных научных технологических и технических задач в области технологии неорганических веществ.

Однако к работе имеются следующие **замечания**:

1 В положениях, выносимых на защиту (п.2) нет явного указания на концентрационный коридор для параметра R монокристаллов ниобата лития, которые автор относит к категории «близкие к стехиометрическому составу».

2 В п.4 защищаемых положений идет ссылка на «малые концентрации фоторефрактивных катионов железа», однако, нет указаний на то, при каких концентрациях ионов Fe в кристалле LiNbO_3 происходит уменьшение дефектов типа OH- групп и на какую величину? С каким кристаллом ниобата лития по составу и с какой концентрацией Mg в кристалле идет сравнение фоторефрактивных свойств? Какие именно кристаллы по составу автор имеет в виду под названием «сильно легированные кристаллы»?

3 К сожалению, в тексте диссертации полностью отсутствуют фото полученных монокристаллов, что затрудняет визуальную оценку по успехам технических решении задачи постоянства температуры на фронте кристаллизации и постоянства диаметра монокристалла в процессе выращивания методом Чохральского.

4 В работе (стр. 102) существует ссылка на «модель литиевых вакансий» и производится расчет концентрации точечных дефектов Nb_{Li} , V_{Li} , OH- групп. Однако, в тексте диссертации отсутствует описание модели, которая адекватно экспериментальным данным отображает основные механизмы дефектообразования в исследуемых кристаллах.

5 В выводах к главе 4 отсутствует количественная оценка критического значения содержания органических включений в составе исследуемых образцов, при которых возникают изменения в оптических свойствах кристаллов LiNbO_3 .

6 При оценке оптических свойств исследуемых в работе кристаллов ниобата лития отсутствует параметр лучевой стойкости, который является одним из основных в разрезе применения кристаллов как преобразователей лазерного излучения при разработке фотонных устройств.

Указанные замечания не снижают значимости полученных результатов и не влияют на общую высокую положительную оценку диссертационного исследования Бобревой Л.А.

Общее заключение. Основные результаты диссертации опубликованы в 19 научных работах из них 13 статей в научных журналах из перечня ВАК, 19 статей в журналах индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus. Подана заявка 2020125423 РФ, МПК G01N21/35 (2006.01). Способ оценки стехиометрии монокристалла ниобата лития / Бобрева Л.А., Сидоров Н.В., Палатников М.Н.; Федер. гос. бюджетное учреждение науки Федер. исследоват. центр «Кольский научный центр РАН» (ФИЦ КНЦ РАН). - № 2020125423/28; заявл. 22.07.20, принято решение о выдаче патента 21.01.2021.

Результаты диссертационного исследования прошли апробацию на российских, международных конференциях и форумах.

Автореферат и опубликованные работы полно отражают основное содержание диссертации, характеризуют результаты проведенных исследований.

Уровень решаемых задач представляется соответствующим требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата технических наук. Содержание диссертации соответствует специальности 05.17.01 – Технология неорганических веществ.

Считаю, что диссертация Бобревой Любови Александровны «Физико-химические основы технологий оптически высокосовершенных номинально чистых и легированных нелинейно-оптических монокристаллов ниобата лития с низким эффектом фоторефракции» является завершенной научно-квалификационной работой, которая по критериям актуальности, научной новизны, обоснованности и достоверности выводов соответствует требованиям п. 9–11 Положения № 842 «О порядке присуждения ученых степеней»,

СВЕДЕНИЯ

об официальном оппоненте по диссертации Бобревой Любови Александровны «Физико-химические основы технологий оптически высокосовершенных номинально чистых и легированных нелинейно-оптических монокристаллов ниобата лития с низким эффектом фоторефракции», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 – Технология неорганических веществ.

Ф.И.О.: Строганова Елена Валерьевна

Ученая степень: доктор физико-математических наук

Ученое звание: доцент

Научная(ые) специальность(и): 01.04.05 – Оптика

Должность: проректор по цифровому развитию университета, декан физико-технического факультета

Место работы: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кубанский государственный университет»

Адрес места работы: 350049, г. Краснодар, ул. Ставропольская д. 149,

Тел.: +7(928)423-12-35

E-mail: stroganova@kubsu.ru

Список наиболее значимых публикаций за последние пять лет:

- 1) Babenko, I.D., Galutskiy, V.V., Ivashko, S.S., Stroganova, E.V. Temperature dependence of Er^{3+} , Yb^{3+} kinetic spectra in the gradient crystals of lithium niobate, *Optical Materials*, Vol. 102, 2020, pp. 109818. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.109818>
- 2) Galutskiy, V.V., Ivashko, S.S., Stroganova, E.V. Growth of lithium niobate and potassium niobate single crystals using the Czochralski method with liquid and ceramic charging, *Solid State Sciences*, Vol. 108, 2020, pp.106355. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2020.106355>
- 3) Galutskii, V.V., Stroganova, E.V., Yakovenko, N.A., Rasseikin, D.A., Yrova, N.A. Structure of the $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$, Cr crystal and its properties at visible and terahertz wavelengths, *Journal of Optical Technology (A Translation of Opticheskii Zhurnal)*, Vol. 85(4), 2018, pp. 250-254. <https://doi.org/10.1364/JOT.85.000250>
- 4) Stroganova E.V., Galutskii V.V., Sudarikov K.V., Rasseikin D.A., Yakovenko N.A. Determination of the center composition of gradient-activated lithium niobate crystals doped with magnesium and chromium. *Optoelectronics, Instrumentation and Data Processing*, Vol. 52, 2016, pp. 167-173. <https://doi.org/10.3103/S8756699016020096>
- 5) Nalbantov N.N., Stroganova E.V., Galutskiy V.V. Quantum efficiency of energy transfers in non-uniformly doped crystals of Er, Yb: LiNbO_3 . *Journal of Physics: Conference Series*, Vol. 737, 2016, pp. 012017. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/737/1/012017>

- 6) Stroganova E.V., Nalbantov N.N., Galutsky V.V., Yakovenko N.A. A study of the quantum efficiency of multichannel relaxation in LiNbO₃:Yb, Er crystals. Optics and Spectroscopy, Vol. 121, 2016, pp. 856-861. <https://doi.org/10.1134/S0030400X16120262>
- 7) Stroganova E.V., Galutskiy V.V., Nalbantov N.N., Kozin A.S. Spectral-luminescent properties of gradient-activated LiNbO₃ crystals with concentration profiles of Yb³⁺ and Er³⁺ ions. Optoelectronics, Instrumentation and Data Processing, Vol. 53, 2017, pp. 77-81. <https://doi.org/10.3103/S8756699017010113>

Основание: Приказ Минобрнауки РФ № 326 от 16 апреля 2014 г, п. 10

Официальный оппонент:

Профессор кафедры оптоэлектроники, д.физ.-мат.н (специальность 01.04.05 – Оптика), доцент ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет»

 Строганова Е.В.

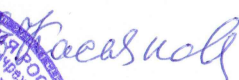
350049, г. Краснодар , ул. Ставропольская д. 149,
+7(928)423-12-35, stroganova@kubsu.ru

Подпись д-ра физ.-мат. наук Е.В. Строгановой

УДОСТОВЕРЯЮ

Ученый секретарь





Е.М. Касьянова