

«УТВЕРЖДАЮ»

Шевчик

Врио ректора федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»
А.П.Шевчик

«01» февраля 2021 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации о диссертационной работе 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 избранной темы диссертационной работы

Нелинейно-оптические фоторефрактивные кристаллы ниобата лития находят широкое применение в интегральной оптике. Благодаря кислородно-октаэдрической фазе переменного состава многие практически значимые физические характеристики кристалла возможно регулировать в широких пределах с помощью изменения стехиометрии (отношения Li/Nb) и легирования, при этом изменяется композиционная однородность кристалла. Роль дефектов и тонких особенностей упорядочения структурных единиц катионной подрешетки кристалла является определяющей в формировании его нелинейно-оптических и фоторефрактивных характеристик. Так как возможности практического применения и требования к качеству кристалла ниобата лития постоянно повышаются, актуальными задачами являются совершенствование и контроль всех стадий технологических процессов получения шихты и монокристаллов, а также установление закономерностей формирования тонких особенностей их структуры и физических характеристик. Поэтому оптимизация фоторефрактивных свойств и композиционной однородности монокристалла путем варьирования состава и особенностей его дефектной структуры имеет высокую актуальность.

Структура и содержание работы

Диссертационное исследование Бобровой Любови Александровны выполнено в лаборатории материалов электронной техники Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук» (ИХТРЭМС КНЦ РАН). Работа состоит из введения, шести глав, основных выводов, списка сокращений и обозначений и списка литературы, включающего 239 библиографических источника, и содержит 189 страниц машинописного текста, включая 11 таблиц, 50 рисунков.

Во введении автор обосновывает актуальность работы, ее научную новизну, практическую значимость, формулирует цель, задачи и основные положения, выносимые на защиту. Все положения сформулированы четко и последовательно, что в значительной мере способствует дальнейшему углубленному анализу материалов диссертации.

Аналитический обзор, приведенный **в первой главе**, посвящен анализу современных литературных данных по кристаллам ниобата лития, их фазовым диаграммам, особенностям строения и состояниям дефектной структуры, методов синтеза и легирования, способам выращивания методом Чохральского. Показано, что важной особенностью, влияющей на совершенство структуры и качество физических характеристик кристаллов LiNbO_3 , выращенных в воздушной атмосфере, является наличие в их структуре 6 гидроксильных ОН-групп. Так как атом водорода, связанный в структуре кристалла с атомом кислорода водородной связью, очень чувствителен к малейшим изменениям кристаллического поля, то ИК-спектроскопия поглощения в области валентных колебаний водородной связи, чрезвычайно чувствительная к концентрации ОН-групп, является одним из наиболее информативных методов исследования состояния дефектности высокосовершенных кристаллов ниобата лития.

Во второй главе представлено описание особенностей приготовления объектов для исследований, их основных характеристик и методик исследования. Для получения номинально чистых монокристаллов ниобата лития использовали гранулированную шихту, полученную по технологии ИХТРЭМС КНЦ РАН. Методом гомогенного легирования с помощью органических растворителей получали высокочистые прекурсоры $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Me}$ (Me = Mg, Zn, Mg:Fe). Кристаллы ниобата лития получали методом Чохральского и исследовали с помощью ИК-спектроскопии поглощения, спектроскопии КРС, лазерной коноскопии в широкоапертурных пучках лазерного излучения, ФИРС, оптической спектроскопии.

В третьей главе представлены результаты исследований особенностей вторичной структуры номинально чистых кристаллов LiNbO_3 , состав которых близок к стехиометрическому. Показано, что по совершенству подрешетки атомов водорода, связанных с атомами кислорода водородной связью, «стехиометрические» кристаллы $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ (6.0 мас.% K_2O), исследованные в данной работе, уступают западным аналогам. Показано, что в структуре «стехиометрических» кристаллов, полученных зарубежными авторами, существует только одна позиция (соответствующая комплексному дефекту $\text{M}_{\text{Nb}}^{5+}\text{-OH}$) которую мог бы занять атом водорода, связанный с атомом кислорода водородной связью. Данной позиции в ИК-спектре соответствует полоса с частотой 3466 см^{-1} . Кристаллы отечественного производства $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ (4.5 и 6 мас.% K_2O) имеют три позиции (соответствующие комплексным дефектам $\text{V}_{\text{Li}}\text{-OH}$ и $\text{Nb}_{\text{Li}}\text{-OH}$) для локализации атомов водорода, связанного с атомом кислорода водородной связью.

В четвертой главе представлены результаты исследований влияния технологий легирования на комплексные дефекты, обусловленные наличием OH -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 .

В пятой главе приведены результаты исследования влияния особенностей технологии легирования на комплексные дефекты, обусловленные наличием водородных связей, композиционную однородность и оптические свойства серии кристаллов LiNbO_3 , легированных цинком.

В шестой главе представлены результаты исследования влияния легирующих примесей на формирование комплексных дефектов, обусловленных наличием водородных связей, в кристалле двойного легирования $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}(5.05)\text{:Fe}(0.009\text{ мол.}\%)$ (разделы 6.1–6.3), полученного 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.

Научные результаты и их новизна

К результатам выполненных исследований, которые обладают признаками научной новизны, по нашему мнению, следует отнести следующие:

- Впервые метод ИК-спектроскопии поглощения в области валентных колебаний OH -групп применен для контроля стехиометрии и состояния дефектности близких к стехиометрическому составу кристаллов LiNbO_3 , полученных по разным отечественным технологиям;

- С применением комплекса методов (ИК-спектроскопии поглощения, спектроскопии комбинационного рассеяния света, фотоиндуцированного рассеяния света, лазерной коноскопии, оптической спектроскопии) впервые выполнены сравнительные исследования дефектности, композиционной однородности и фоторефрактивных свойств серии монокристаллов одинарного легирования ($\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.26 \text{ мол.}\% \text{ MgO})$, $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.38 \text{ мол.}\% \text{ MgO})$, $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(2.12 \text{ мас.}\%)$, $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(2.02)$, $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(2.05)$, $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(2.12 \text{ мас.}\%)$);

- 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 $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(0.19\div 5.91 \text{ мол.}\% \text{ MgO})$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(0.04\div 6.5 \text{ мол.}\% \text{ ZnO})$;

- Впервые выполнен анализ особенностей вхождения легирующих катионов Mg и Fe в структуру кристалла двойного легирования $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(5.05 \text{ мол.}\% \text{ MgO}):\text{Fe}(0.009 \text{ мол.}\% \text{ Fe}_2\text{O}_3)$, 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 $\text{LiNbO}_3:\text{Y}(0.24):\text{Mg}(0.63 \text{ мас.}\%)$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}(0.25):\text{Mg}(0.75 \text{ мас.}\%)$, полученных по технологии прямого легирования расплава.

Значимость работы для науки и производства

Выполнено сопоставление технологии кристаллов LiNbO_3 прямого легирования и технологии, использующей легированную шихту, синтезированную с использованием прекурсора $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Me}$ ($\text{Me}=\text{Mg}, \text{Zn}$) (метод гомогенного легирования). Показано, что технология гомогенного легирования с использованием органических растворителей приводит к снижению оптической однородности кристалла. Выявлено влияние легирующих примесей Mg, Zn, Fe, Gd, Y на концентрацию OH-групп, вид комплексных дефектов (обусловленных наличием водородных связей) и особенности их локализации в структуре кристаллов LiNbO_3 , полученных по технологии прямого легирования расплава и по технологии гомогенного легирования, использующей прекурсор $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Me}$ ($\text{Me} = \text{Mg}, \text{Zn}$). Сформулирован точный спектроскопический критерий соответствия кристаллов ниобата лития высокосоввершенным кристаллам стехиометрического состава, на основе этого критерия в технологию изготовления кристаллов ниобата лития становится возможным ввести соответствующий метод контроля качества. В ИК-спектрах поглощения высокосоввершенных кристаллов, близких к стехиометрическому составу, существует только одна позиция для атома водорода, и в области валентных колебаний OH-групп должна наблюдаться только одна узкая линия ($S = 3.0 \text{ см}^{-1}$) с частотой 3466 см^{-1} . При этом в спектре КРС должна отсутствовать линия с частотой 120

см⁻¹, соответствующая двухчастичным состояниям акустических фононов A1(Г0) типа симметрии с суммарным волновым вектором, равным нулю.

Достоверность и апробация результатов

Достоверность и обоснованность выводов по работе обеспечиваются высоким уровнем экспериментальных исследований, корректным и высокопрофессиональным анализом полученных данных, соответствием полученных автором результатов современному уровню знаний в этой области.

Материалы диссертации многократно докладывались и обсуждались на научно-практических конференциях, были опубликованы в сборниках научных трудов и в научных журналах рекомендуемых ВАК. На способ оценки стехиометрии монокристалла ниобата лития автором подана заявка на изобретение.

Общая оценка диссертации, вопросы и замечания

Оформление диссертации производит благоприятное впечатление, графические и табличные материалы достаточно полно отражают полученные автором результаты. Текст изложения диссертации – научный, технически грамотный. Все главы работы логически связаны между собой, содержат выводы, по которым можно судить о завершенности раздела и решении задач на конкретном этапе работы. Приведенные в работе рисунки и графики выполнены качественно и полноценно дополняют текстовую информацию. Автореферат отвечает основному содержанию работы, а поставленная в диссертации задача решена в полном объеме.

В то же время по работе можно сделать следующие замечания:

1. Известной особенностью метода Чохральского является неравномерность распределения примесей по длине и диаметру выращенного монокристалла. В работе эта особенность никак не учитывается. Следовало бы привести сравнение свойств образцов, вырезанных из различных участков выращенного монокристалла по его длине и диаметру.

2. Автором диссертации широко рекламируется новый метод легирования монокристалла ниобата лития с использованием прекурсора Nb₂O₅:Me (Me – легирующий металл) – метод гомогенного легирования. Однако из текста диссертации совершенно не ясно, на каких научных идеях основаны преимущества метода гомогенного легирования по сравнению с другими методами легирования, например, по сравнению с методом прямого легирования расплава. Более того, метод гомогенного легирования существенно удорожает технологию монокристаллов ниобата лития, поскольку в технологический процесс вводятся дополнительные сложные стадии, связанные с приготовлением прекурсора Nb₂O₅:Me.

3. В диссертации исследованы кристаллы ниобата лития, состав которых близок к стехиометрическому, полученные из конгруэнтного расплава с использованием флюса K_2O . Результаты исследований сравниваются с результатами, полученными по аналогичной технологии зарубежными учеными (K.Lengyel et al. Appl.Phys.Rev. 2015.V.2.P.040601). При этом результаты, представленные в диссертации, и результаты, полученные зарубежными учеными, заметно отличаются. К сожалению, в диссертации констатируется только сам факт наличия отличий в результатах, но нет анализа технологических причин получения более совершенных монокристаллов (по сравнению с кристаллами исследованными в диссертации) зарубежными авторами.

4. В диссертации показано, что технология гомогенного легирования Nb_2O_5 , разработанная с применением органических растворителей, позволяет получать монокристаллы с более высокой концентрацией ОН-групп по сравнению с технологией прямого легирования кристалла. Этот результат является важным для технологий кристаллов ниобата лития с хорошими волноводными свойствами: высокая концентрация ОН-групп в кристалле улучшает волноводные свойства кристалла ниобата лития. К сожалению, в диссертации нет анализа возможных причин повышения концентрации ОН-групп в кристалле ниобата лития при применении органических растворителей в технологии гомогенного легирования.

Перечисленные недостатки не влияют на общую положительную оценку работы.

Заключение

Диссертационная работа представляет собой полноценную и завершённую научно-исследовательскую работу, имеющую актуальность, теоретическую основу, научно-практическую значимость. Работа оформлена в соответствии с требованиями ВАК и действующими нормативными документами. Диссертационная работа соответствует пункту 2 формулы специальности 05.17.01 - «Технология неорганических веществ» «Технологические процессы (химические, физические и механические) изменения состава, состояния, свойств, формы сырья, материала в производстве неорганических продуктов», пункту 1 области исследований «Химические и физико-химические основы технологических процессов: химический состав и свойства веществ, термодинамика и кинетика химических и межфазных превращений», пункту 6 области исследований «Свойства сырья и материалов, закономерности технологических процессов для разработки, технологических расчетов, проектирования и управления химико-технологическими процессами и производствами». Автореферат даёт достаточно полное представление о научной новизне, структуре, содержании, практическом применении

результатов работы, апробации и публикациях по теме диссертации. Автореферат в полной мере раскрывает и отражает содержание диссертации.

Можно заключить, что диссертация Бобревой Л.А. «Физико-химические основы технологий оптически высокосовершенных номинально чистых и легированных нелинейно-оптических монокристаллов ниобата лития с низким эффектом фоторефракции» удовлетворяет требованиям, предъявляемым в «Положении о порядке присуждения ученых степеней», утвержденном постановлением Правительства Российской Федерации № 842, а ее автор, Бобрева Любовь Александровна, заслуживает присвоения ей ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 - «Технология неорганических веществ».

Отзыв обсужден и одобрен на расширенном научном семинаре кафедры физической химии СПбГТИ(ТУ). Присутствовало на расширенном научном семинаре 17 человек, результаты голосования: «за» - 17 человек, «против» - нет, «воздержались» - нет, протокол научного семинара № 15 от 14 января 2021 года.

Заведующий кафедрой
теоретических основ материаловедения,
профессор, доктор технических наук

М. М. Сычев

Профессор кафедры физической химии,
профессор, доктор химических наук

Н. А. Чарыков

Доцент кафедры
теоретических основ материаловедения,
кандидат химических наук

В. В. Бахметьев

Заведующий кафедрой
физической химии,
доцент, кандидат химических наук

С.Г. Изотова

Подписи Сычева М. М. и
Чарыкова Н. А. удостоверяю
Начальник отдела кадров

Подписи Бахметьева В. В. и
Изотовой С. Г. удостоверяю
Начальник отдела кадров

Т. Ю. Борохорова

Организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)».

Почтовый адрес: 190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр., 26.

Тел.: +7 (812) 494-92-45 Факс: +7 (812) 712-77-91

e-mail: office@technolog.edu.ru

Максим Максимович Сычёв,

заведующий кафедрой теоретических основ материаловедения.

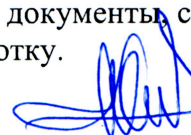
02.00.21 – химия твердого тела

Адрес: 190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр., 26.

Тел.: +7(812) 494-93-97

e-mail: msychov@yahoo.com

Согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

 М.М. Сычёв

Николай Александрович Чарыков,

профессор кафедры физической химии.


02.00.04 – физическая химия

Адрес: 190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр., 26.

Тел.: +7(812) 494-93-67

e-mail: ncharykov@yandex.ru

Согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

 Н.А. Чарыков

Вадим Владимирович Бахметьев,

доцент кафедры теоретических основ материаловедения.

02.00.21 – химия твердого тела

02.00.04 – физическая химия

Адрес: 190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр., 26.

Тел.: +7(812) 494-93-97

e-mail: vadim_bakhmetyev@mail.ru

Согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

 В.В. Бахметьев

Светлана Георгиевна Изотова,

заведующий кафедрой физической химии.

02.00.04 – физическая химия

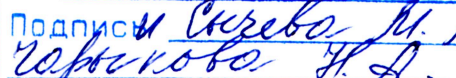

Адрес: 190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр., 26.

Тел.: +7(812) 494-93-67

e-mail: izotovasv@gmail.com

Согласна на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

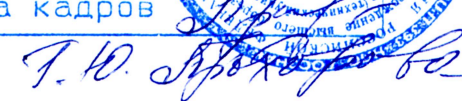
 С.Г. Изотова

Подписи 

Начальник отдела кадров

Подписи 

Начальник отдела кадров





СВЕДЕНИЯ О ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

по диссертационной работе Бобревой Любови Александровны на тему «Физико-химические основы технологий оптически высокосоввершенных 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»

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)» (сокращенное название СПбГТИ(ТУ))

Место нахождения	г. Санкт-Петербург
Почтовый адрес, телефон (при наличии), адрес электронной почты	190013, Российская Федерация, Санкт-Петербург, Московский проспект, дом 26, Телефон: 8 (812) 710-1356 E-mail: office@technolog.edu.ru
Адрес официального сайта в сети «Интернет»	http://technolog.edu.ru
Название структурного подразделения, составляющего отзыв	Кафедра теоретических основ материаловедения Кафедра физической химии
ФИО (полностью), ученые степени, ученые звания, должности лиц, утверждающего и подписывающих отзыв	Шевчик Андрей Павлович, д.т.н., доцент, врио ректора ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)» (СПбГТИ(ТУ)) Сычев Максим Максимович, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой теоретических основ материаловедения Чарыков Николай Александрович, д.х.н., профессор, профессор кафедры физической химии Бахметьев Вадим Владимирович, к.х.н., доцент кафедры теоретических основ материаловедения Изотова Светлана Георгиевна, к.х.н., доцент, заведующий кафедрой физической химии

Список основных публикаций работников ведущей организации по специальности 05.17.01 – «Технология неорганических веществ» за последние 5 лет

1. Огурцов, К. А. Влияние магния на основные характеристики люминофоров ZnS:Cu, Mn / К. А. Огурцов [и др.] // Неорганические материалы. – 2016. – Т. 52. - № 11. - С. 1188-1193.
2. Аванесян, В. Т. Оптические и электрические характеристики композитов на основе функциональных компонентов электролюминесцентного слоя / В. Т. Аванесян [и др.] // Оптика и спектроскопия. – 2016. – Т. 121. - № 1. С. 58-61.
3. Bakhmetyev, V. V. Synthesis and surface characterization of nanosized Y₂O₃:Eu and YAG:Eu luminescent phosphors which are useful for photodynamic therapy of cancer / V. V. Bakhmetyev [et al.] // European Journal of Nanomedicine. – 2016. – V. 8. – Iss. 4. – P. 173–184.

4. Nikolaev, D. N. Thermodynamic and quantum chemical investigation of the monocarboxylated fullerene $C_{60}CHCOOH$ / D. N. Nikolaev [et al.] // The Journal of Chemical Thermodynamics. – 2020. – V. 140. – P. 105898-105905.
5. Pochkaeva, E. I. Polythermal density and viscosity, nanoparticle size distribution, binding with human serum albumin and radical scavenging activity of the C_{60} -Larginine ($C_{60}(C_6H_{13}N_4O_2)_8H_8$) aqueous solutions / E. I. Pochkaeva [et al.] // Journal of Molecular Liquids. – 2020. – V. 297. – P. 111915.
6. Pochkaeva, E. I. Fullerene derivatives with amino acids, peptides and proteins: From synthesis to biomedical application / E. I. Pochkaeva [et al.] // Progress in Solid State Chemistry. – 2020. – V. 57. – P. 100255.
7. Podolsky, N. E. Thermodynamic properties of the $C_{70}(OH)_{12}$ fullerene in the temperature range $T = 9.2$ K to 304.5 K / N. E. Podolsky [et al.] // The Journal of Chemical Thermodynamics. – 2020. – V. 144. – P. 106029-102058.
8. Sharoyko, V. V. Physicochemical study of water-soluble $C_{60}(OH)_{24}$ fullerene / V. V. Sharoyko [et al.] // Journal of Molecular Liquids. – 2020. – V. 311. – P. 113360-113411.
9. Дроздов, Е. О. Квантово-химический анализ процессов синтеза ванадийоксидных структур на поверхности кремнезема / Е. О. Дроздов [и др.] // Журнал общей химии. – 2020. – Т. 90. – № 5. – С. 795-805.
10. Mokrushin, A. S. Oxygen detection using nanostructured TiO_2 thin films obtained by the molecular layering method / A. S. Mokrushin [et al.] // Applied Surface Science. – 2019. – Т. 463. – С. 197-202.
11. Bakhmetyev, V. V. Synthesis and characterization of finely dispersed phosphors doped with rare-earth metal ions for enhanced photodynamic therapy of cancer / V. V. Bakhmetyev [et al.] // Chemical Papers. – 2020. – Т. 74. – № 3. – С. 787-797.
12. Zelenina, E. A. Modified sol-gel technique of phosphor screens preparation for tritium solid-state radioluminescent light sources (SRLS) / E. A. Zelenina [et al.] // Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 2019. – Т. 92. – № 2. – С. 467-473.
13. Мякин, С. В. Влияние поверхности на люминесцентные свойства люминофоров $Zn_3(PO_4)_2 : Mn^{2+}$ / С. В. Мякин [и др.] // Журнал физической химии. – 2016. – Т. 90. – № 1. – С. 153-158.
14. Bodalyov, I. S. Mechanism of formation of titanium dioxide crystallites in the reaction of titanium tetrachloride with magnesium hydrosilicate nanotubes / I. S. Bodalyov [et al.] // Materials Today Chemistry. – 2019. – Т. 11. – С. 156-168.
15. Малыгин, А. А. Синтез методом молекулярного наслаивания и функциональные свойства металлооксидных нанопокрывтий на поверхности кварцевых оптических волокон / А. А. Малыгин [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2018. – Т. 91. – № 1. – С. 17-27.

Врио ректора ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский
государственный технологический институт
(технический университет)» (СПбГТИ(ТУ))

