

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА

Д 002.284.02, созданного на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федеральный исследовательский центр «Кольский научный центр Российской академии наук», по диссертации на соискание ученой степени

кандидата наук

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 26.02.2021 г. № 4

О присуждении Бобревой Любови Александровне, гражданке Российской Федерации ученой степени кандидата технических наук.

Диссертация «Физико-химические основы технологий оптически высокосоввершенных номинально чистых и легированных нелинейно-оптических монокристаллов ниобата лития с низким эффектом фоторефракции» по специальности 05.17.01-Технология неорганических веществ принята к защите 25 декабря 2020 г. (протокол заседания № 2) диссертационным советом Д 002.284.02, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федеральный исследовательский центр «Кольский научный центр Российской академии наук» (ФИЦ КНЦ РАН), 184209, г. Апатиты, Мурманская область, ул. Ферсмана, 14. приказом № 548/нк от 01 июля 2019 г.

Соискатель Бобрева Любовь Александровна, 1992 года рождения, в 2015 году окончила физико-энергетический факультет Кольского филиала Петрозаводского государственного университета. С ноября 2015 по ноябрь 2019 г. обучалась в аспирантуре ФИЦ КНЦ РАН по специальности 05.17.01-Технология неорганических веществ и одновременно работала в должности инженера в лаборатории материалов электронной техники Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева – обособленном подразделении Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федеральный исследовательский центр «Кольский научный центр Российской академии наук» (ИХТРЭМС КНЦ РАН). С января 2020 г. и по настоящее время Л.

А. Бобрева работает в ИХТРЭМС КНЦ РАН в должности младшего научного сотрудника.

Диссертация выполнена в Институте химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева – обособленном подразделении Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федеральный исследовательский центр «Кольский научный центр Российской академии наук».

Научный руководитель – доктор физико-математических наук, заслуженный химик РФ, профессор Сидоров Николай Васильевич, главный научный сотрудник лаборатории материалов электронной техники Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева – обособленного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федеральный исследовательский центр «Кольский научный центр Российской академии наук.

Официальные оппоненты:

Строганова Елена Валерьевна, доктор физико-математических наук, доцент, проректор по цифровому развитию университета, декан физико-технического факультета, профессор кафедры оптоэлектроники Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кубанский государственный университет» (ФГБОУ ВО «КубГУ»),

Баранчиков Александр Евгеньевич, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет, г. Санкт-Петербург) – в своем

положительном отзыве, подписанном заведующим кафедрой теоретических основ материаловедения, профессором, д.т.н. М. М. Сычевым, профессором кафедры физической химии, профессором, д.х.н. Н.А. Чарыковым, доцентом кафедры теоретических основ материаловедения, к.х.н. В. В. Бахметьевым, зав. кафедрой физической химии, доцентом, к.х.н. С.Г. Изотовой, указала, что диссертационная работа Л.А. Бобревой представляет собой полноценную и завершённую научно-исследовательскую работу, имеющую актуальность, теоретическую основу, научно-практическую значимость. В ней сформулирован точный спектроскопический критерий соответствия кристаллов ниобата лития высокосовершенным кристаллам стехиометрического состава, на основе этого критерия в технологию изготовления кристаллов ниобата лития становится возможным ввести соответствующий метод контроля качества. Диссертация Бобревой Л.А. удовлетворяет требованиям, предъявляемым в «Положении о порядке присуждения ученых степеней» к кандидатским диссертациям, 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».

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации выполнен в соответствии с п. 22, 24 Положения о присуждении ученых степеней (Постановление Правительства РФ от 24.09.2013, № 842 в ред. от 01.10.2018, № 1168) и обоснован близостью к теме диссертации тематики их исследований в области технологий функциональных материалов, а также в области исследований особенностей структуры и физических характеристик этих материалов, что подтверждается научными трудами.

Соискатель имеет 21 опубликованную работу, в том числе по теме диссертации опубликовано 19 работ общим объёмом 4,64 печатных листа, из них в научных изданиях, индексированных в базах данных Web of Science и Scopus

опубликовано 17 работ, в российских журналах, рекомендованных ВАК для публикации основных положений кандидатских и докторских диссертаций – 13 работ. Получено положительное решение по заявке на изобретение.

Наиболее значительные научные работы: 1. Сидоров Н.В., Бобрева Л.А., Теплякова Н.А., Палатников М.Н. Комплексные дефекты и оптические свойства кристаллов ниобата лития двойного легирования // Неорганические материалы. – 2018. – Т. 54. – № 10. – С. 1066-1070. 2. Сидоров Н.В., Бобрева Л.А., Палатников М.Н., Новикова Н.Н. Механизмы образования комплексных дефектов в кристалле двойного легирования $\text{LiNbO}_3\text{:Mg (5.05):Fe(0.009 мол.\%)}$ // Неорганические материалы. – 2019. – Т.55. – № 4. – С. 400-404. 3. Сидоров Н.В., Бобрева Л.А., Теплякова Н.А., Палатников М.Н., Макарова О.В. Сравнительные исследования тонких особенностей структуры и композиционной однородности монокристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}(\sim 5.3 \text{ мол.\% MgO})$, выращенных из шихты различного генезиса // Неорганические материалы – 2019 – Т. 55. – № 11. – С. 1197-1203. 4. Сидоров Н.В., Бобрева Л.А., Маслобоева С. М., Теплякова Н. А., Палатников М. Н., Новикова Н. Н. Синтез гомогенно легированной цинком шихты ниобата лития и сравнительные исследования кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ различного генезиса // Перспективные материалы. – 2019. – № 2. – С. 68-78. 5. Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Бобрева Л.А. Композиционная однородность и оптические свойства стехиометрических кристаллов ниобата лития различного генезиса // Журнал структурной химии. – 2019. – Т. 60. – № 9. – С. 1434-1444. 6. 3-ка 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, реш. о выдаче патента 21.01.2021.

На диссертацию и автореферат поступили 13 отзывов, все отзывы имеют положительную оценку, некоторые содержат замечания и вопросы:

1. Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, заслуженный деятель науки РФ, д.ф.-м.н., профессор, заведующий лабораторией Радиационного и космического материаловедения Михайлов М.М., к.т.н., старший научный сотрудник лаборатории Радиационного и космического материаловедения Лапин А.Н., – без замечаний.
2. ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», к.ф.-м.н., доцент кафедры общей физики Сдобняков Н. Ю. – без замечаний.
3. ПАО «Пермская научно-производственная приборостроительная компания», к.ф.-м.н., заместитель директора НТЦ - начальник управления волоконных компонентов - главный конструктор волоконно-оптических компонентов Шевцов Д.И. – без замечаний.
4. Зеленоградское отделение ООО НПК «Оптолинк», д.ф.-м.н., доцент, технический директор Кострицкий С.М., к.т.н., начальник технологического отдела Фролова М.В. – без замечаний.
5. Дальневосточный государственный университет путей сообщения, к.ф.-м.н., доцент кафедры «Физика и теоретическая механика» Пикуль О. Ю., к.х.н., доцент кафедры «Нефтегазовое дело, химия и экология» Малиновская С. А.: *Из текста автореферата непонятна геометрия рассеяния экспериментов по наблюдению коноскопических картин кристаллов и картин фотоиндуцированного света, отсутствуют размеры исследуемых кристаллических образцов, а так же масштаб на фотографиях коноскопических картин, рис.2.*
6. ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий», к.х.н., доцент Кузнецова И.В., к.т.н., доцент Лыгина Л.В.: *Диссертация будет защищена по специальности «Технология неорганических веществ» поэтому в автореферате можно было бы предоставить хотя бы одну технологическую блок-схему получения продукта. В пятой главе описаны свойства серии кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$, но не проведено легирование железом, гадолинием, иттрием. Было бы интересно сравнить результаты с системами, рассмот-*

ренными в 6 главе.

7. Научно-исследовательский институт радиوفотоники и оптоэлектроники, ПАО «Пермская научно-приборостроительная компания», д.ф.-м.н., профессор, главный научный сотрудник Криштоп В.В., к.х.н., главный технолог Игнатенко Е.А.: *На рисунке 2 указано, что коноскопические фигуры получены на длине волны 632,8 нм, однако, по цвету изображения они, скорее, соответствуют длине волны 532 нм, от того же лазера, излучением которого наводилась фоторефракция. На вставке в рисунке 3 приведена зависимость края поглощения от концентрации магния; не вполне понятно зачем нужна аппроксимирующая сплошная ломанная линия на этом графике и что она характеризует. На стр. 16 указано, что выполнены расчеты концентрации ОН-групп, однако не указано, каким способом.*
8. ФГБУН Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук (ФИАН), к.т.н., научный сотрудник Войнов Ю.П.: *Этот результат был бы еще более значим, если бы он был подтвержден по спектрам комбинационного рассеяния света, поскольку для нецентросимметричного кристалла LiNbO_3 в спектрах комбинационного рассеяния света и в спектрах инфракрасного поглощения проявляются одни и те же дипольно-активные колебания кристаллической решетки. К сожалению, в диссертации не исследованы спектры комбинационного рассеяния света кристаллов в области валентных колебаний ОН-групп, что является упущением автора.*
9. ФГБУ ИМЕТ РАН, д.х.н., главный научный сотрудник лаборатории полупроводниковых материалов Киселева Н.И.: *Используемые Л.А. Бобревой спектроскопические методы, явно, недостаточны для объяснения зависимостей спектральных характеристик легированных кристаллов ниобата лития от концентрации легирующих элементов. В частности, если бы автор использовал рентгеновские методы, то не пришлось бы гадать, образуется ли фаза $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ при высоких концентрациях магния.*

10. Благовещенский государственный педагогический университет, д.ф.-м.н., профессор кафедры физического и математического образования Барышников С.В., д.х.н., профессор, зав. кафедрой химии Егорова И.В.: *Обычно в исследованиях кристаллов комплексно используют два метода колебательной спектроскопии: спектроскопию комбинационного рассеяния света и инфракрасную спектроскопию поглощения. Для кристалла ниобата лития, в котором отсутствует центр инверсии, это является особенно важным, поскольку в спектрах комбинационного рассеяния и в инфракрасных спектрах проявляются одни и те же линии, соответствующие полярным (дипольно-активным) модам кристаллической решетки. Проводя измерения колебательных спектров в поляризованном излучении, можно было бы получить существенно более значимую информацию.*
11. Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского, д.ф.-м.н., профессор кафедры конденсированных сред, физических методов и компьютерных технологий в медицине Физико-технического института Яценко А.В., д.х.н., доцент кафедры общей и физической химии факультета биологии и химии Таврической академии Конник О.В.: *По тексту встречаются не совсем корректные выражения, например, «напряженность коэрцитивного поля» - стр. 3, в то время как общепринятым является термин «коэрцитивное поле». Желательно было бы дать дополнительные пояснения к рис. 4 автореферата, где наблюдается существенное различие между спектрами ИК-поглощения, полученных для кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ (2.02 мас.%) и $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ (2.05 мас.%), синтезированных методом прямого легирования.*
12. Московский физико-технический институт, к.ф.-м.н., доцент кафедры «Общая физика» Сюй А.В., д.т.н., профессор кафедры «Общая физика» Кубышкин А.В.: *В тексте автореферата используется концентрация легирующих примесей и мас.% и мол.%, что приводит к неудобству восприятия информации. Правильнее было бы указать один вид концентрации. При описании ФИРС*

необходимо указывать не мощность излучения, а плотность мощности (интенсивность), т.к. фоторефрактивный эффект линейно зависит от плотности мощности. На рис.3 (вставка) указана зависимость края фундаментального поглощения от концентрации магния. Какой физический смысл имеет первая точка (нулевое значение), соответствующая конгруэнтному составу.

13. Дальневосточный федеральный университет, к.ф.-м.н., доцент базовой кафедры Фотоники и цифровых лазерных технологий Максименко В.А.: На странице 13 автореферата приводятся результаты оценки фоторефрактивных свойств исследуемых образцов по методике анализа фотоиндуцированного рассеяния света. Но при этом не учитывается, что данная методика не является универсальной и не даёт исчерпывающих данных о величине фоторефрактивного эффекта в кристалле. Также на странице 13, где сообщаются данные о степени фоторефракции в исследуемых образцах, автор указывает мощность применяемого лазерного излучения (160 мВт). Однако для определения величины фоторефрактивного эффекта важно знать не мощность, а интенсивность излучения. В автореферате достаточно подробно представлены результаты из разделов 6.1-6.3 шестой главы диссертации, в которых приводятся данные о влиянии примесей Mg и Fe (при двойном легировании) на формирование комплексных дефектов в кристаллах. В разделе 6.4 приводятся сведения о дефектах в кристаллах с двойным легированием Mg:Y и Mg:Gd. Однако в абзаце автореферата, посвященном разделу 6.5, сообщается только о результатах исследования фоторефрактивных свойств кристаллов с Mg:Y и Mg:Gd. И ничего не говорится о фоторефрактивных свойствах кристаллов, легированных магнием и железом. Подобное представление информации в автореферате кажется, по крайней мере, несбалансированным.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- разработана и обоснована новая научная концепция в технологии легирования монокристаллов ниобата лития с применением шихты, полученной с использованием гомогенного легированного разными способами пентаоксида ниобия (метод гомогенного легирования);
- разработан новый подход к сопровождению технологий оптически высокосоввершенных монокристаллов ниобата лития разного состава и генезиса, позволивший с использованием комплекса взаимно дополняющих экспериментальных физических методов исследований выявить качественно новые закономерности формирования тонких особенностей строения монокристаллов во взаимосвязи с их фоторефрактивными свойствами и композиционной однородностью;
- предложен и научно обоснован способ оценки стехиометрии монокристаллов ниобата лития;
- доказана перспективность использования технологии гомогенного легирования в промышленном производстве сильно легированных монокристаллов ниобата лития;
- введены в технологию стехиометрических монокристаллов ниобата лития новые критерии – необходимое и достаточное условия соответствия реальной структуры кристаллов ниобата лития высокосовершенной структуре стехиометрического состава

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

1. Доказаны преимущества технологии гомогенного легирования по сравнению с технологией прямого легирования расплава для получения композиционно однородных монокристаллов ниобата лития с низким эффектом фоторефракции и коэрцитивным полем при концентрациях легирующей добавки близких к пороговому значению и выше порогового значения.
2. Доказано, что технология гомогенного легирования пентаоксида ниобия с использованием органических растворителей приводит к увеличению concentra-

ции ОН-групп в структуре и к снижению оптической однородности монокристалла ниобата лития.

3. Доказан и сформулирован точный спектроскопический критерий соответствия кристаллов ниобата лития высокосоввершенным кристаллам стехиометрического состава. В ИК-спектрах поглощения высокосоввершенных кристаллов, близких к идеальному строго стехиометрическому составу, существует только одна позиция для атома водорода, и в области валентных колебаний ОН-групп должна наблюдаться только одна узкая линия ($S = 3.0 \text{ см}^{-1}$) с частотой 3466 см^{-1} .

Применительно к проблематике диссертации результативно использован и развит для сопровождения технологий монокристаллов ниобата лития новый подход с применением комплекса взаимно дополняющих независимых базовых экспериментальных методов исследования состояния дефектности монокристаллов: ИК-спектроскопия поглощения, спектроскопия комбинационного рассеяния света, фотоиндуцированное рассеяние света, лазерная коноскопия, спектроскопия оптического поглощения, а также численные расчеты концентрации ОН-групп в кристалле методом Клавира;

- раскрыты и научно обоснованы физико-химические процессы технологии гомогенного легирования монокристаллов ниобата лития. Показано, что эта технология дает преимущества перед технологией прямого легирования при высоких концентрациях легирующих добавок, в том числе и потому, что позволяет ввести в кристалл более высокую концентрацию легирующей добавки.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

- разработан и внедрен новый, наиболее точный, спектроскопический критерий соответствия реальных монокристаллов ниобата лития высокосоввершенной структуре стехиометрического состава. Результаты исследований физико-химических основ технологий монокристаллов ниобата лития разного состава используются в лаборатории материалов электронной техники ИХТРЭМС КНЦ

РАН и в учебном процессе при чтении курсов лекций «Технология неорганических веществ» и «Фундаментальные научные основы технологии монокристаллических и керамических материалов электронной техники» в Мурманском техническом университете при подготовке магистров по специальности «Химия». Результаты использованы ОАО «Optolink» (Москва, Зеленоград) и ОАО «Кристаллы Сибири» (Новосибирск) для контроля структурного совершенства монокристаллов ниобата лития стехиометрического состава.

- определены пределы использования отечественных технологий номинально чистых кристаллов, технологий гомогенного и прямого легирования монокристаллов ниобата лития, позволяющих из разработанной в ИХТРЭМС КНЦ РАН шихты на промышленных ростовых установках Кристалл-2 получать высокосовершенные монокристаллы для различных приложений в оптике.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

для экспериментальных работ результаты получены с использованием запатентованных (а также опубликованных в ведущих отечественных и зарубежных научных журналах) методов синтеза прекурсоров, шихты и выращивания монокристаллов, разработанных в лаборатории материалов электронной техники ИХТРЭМС КНЦ РАН; информация об особенностях дефектной структуры и свойствах монокристаллов получена с применением современного сертифицированного оборудования. Теоретические расчеты концентрации ОН-групп в кристаллах ниобата лития разного состава, анализ особенностей формирования их дефектной структуры, анализ особенностей химических взаимодействий при синтезе прекурсоров и шихты выполнен с использованием известных из литературы подходов и методик, надежно зарекомендовавших себя на практике. Идея базируется на глубоком критическом анализе и обобщении имеющихся отечественных и зарубежных литературных данных, теоретических и экспериментальных, а также на результатах собственных оригинальных исследований автора. Установлено качественное и количественное совпадение авторских ре-

зультатов и выводов, полученных в диссертации, с имеющимися результатами, представленными в независимых источниках по данной тематике. Использованы современные методики сбора и компьютерной обработки исходной экспериментальной информации.

Личный вклад соискателя состоит в получении основных материалов диссертации, в обработке полученных экспериментальных данных, в интерпретации ИК-спектров поглощения кристаллов, в подготовке материалов для публикаций, составлении заявки на изобретение. При участии автора выполнены эксперименты по спектроскопии комбинационного рассеяния света, фотоиндуцированному рассеянию света, лазерной коноскопии, оптической спектроскопии, теоретические исследования и моделирование. Самостоятельно и впервые соискателем выполнен подробный анализ и интерпретация комплексных дефектов, обусловленных присутствием ОН-групп в структуре кристаллов ниобата лития разного состава и генезиса, полученных по технологиям ИХТРЭМС КНЦ РАН.

Диссертация решает поставленные научные задачи по уточнению физико-химических основ технологий, по обеспечению сопровождения технологий высокосовершенных монокристаллов ниобата лития, разрабатываемых в ИХТРЭМС КНЦ РАН, эффективными методами исследования, дающими надежную информацию о структурном совершенстве кристалла с учетом всех технологических этапов их получения.

Диссертационный совет пришел к выводу, что диссертация Л.А. Бобревой представляет собой законченную научно-квалификационную работу, которая соответствует требованиям п. 9-11 Положения № 842 «О порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Правительством Российской Федерации 24.09.2013 (редакция от 28.08.2017).

На заседании 26.02.2021 г. диссертационный совет принял решение присудить Л.А. Бобревой ученую степень кандидата технических наук. При проведении открытого голосования диссертационный совет в количестве 16 человек (из

них 9 докторов наук по специальности 05.17.01–Технология неорганических веществ), принимавших участие в голосовании, из 21 человека, входящих в состав совета, проголосовали: за 16 (шестнадцать), против 0 (ноль).

Председатель диссертационного совета

А.И. Николаев

Ученый секретарь диссертационного совета

Т.Ю. Прохорова

26.02.2021 г.

