

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
**ФЕДЕРАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР
«КОЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК»**
(ФИЦ КНЦ РАН)

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор ФИЦ КНЦ РАН
академик РАН

С.В. Кривовичев

15 декабря 2022 г.



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

**Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Федерального исследовательского центра
«Кольский научный центр Российской академии наук»**

Диссертация «Технологические и структурные факторы формирования физических характеристик нелинейно-оптических монокристаллов ниобата лития, легированных цинком и бором» выполнена 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).

В период подготовки диссертации соискатель Титов Роман Алексеевич работал в должности инженера-исследователя в лаборатории материалов электронной техники ИХТРЭМС КНЦ РАН.

В 2017 году Титов Р.А. окончил кафедру «Химии и строительного материаловедения» Апатитского филиала «Мурманского государственного технического университета» по направлению подготовки 04.04.01 «Химия».

В период с 02.10.2017 г. по 30.09.2021 г. обучался в аспирантуре при ФИЦ КНЦ РАН по направлению подготовки 18.06.01 «Химическая технология», профиль - 05.17.01 «Технология неорганических веществ».

Диплом об окончании аспирантуры по направлению подготовки 18.06.01 «Химическая технология», профиль - 05.17.01 «Технология неорганических веществ» № 105124 5571308 (регистрационный номер 06-186/21) выдан 02.07.2021 г.

Справка №186-05/09 об обучении и сдаче кандидатских экзаменов выдана 12.11.2021 г.

Научный руководитель – Сидоров Николай Васильевич, доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник с исполнением обязанностей заведующего сектором колебательной спектроскопии и структурных исследований 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), заслуженный химик РФ.

По итогам обсуждения принято следующее заключение:

1. Оценка выполнения соискателем работы.

Диссертационное исследование Титова Р.А. «Технологические и структурные факторы формирования физических характеристик нелинейно-оптических монокристаллов ниобата лития, легированных цинком и бором» является завершённой научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной проблемы повышения композиционной однородности и оптической стойкости к повреждению лазерным излучением нелинейно-оптического монокристалла ниобата лития – важного функционального материала современной электронной техники. В диссертации в кристаллах ниобата лития, легированных цинком, впервые обнаружены новые слабовыраженные концентрационные пороги и определены концентрационные участки, обеспечивающие получение максимально композиционно и оптически однородных кристаллов, обладающих низким эффектом фоторефракции. В работе, также, содержится решение научной проблемы получения номинально чистых близких к стехиометрическим кристаллов ниобата лития из борсодержащей шихты конгруэнтного состава. Номинально чистые кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{B}$, полученные по разным технологиям легирования катионами бора, по сравнению с кристаллами конгруэнтного состава, обладают повышенным упорядочением структурных единиц катионной подрешётки, а, по сравнению с кристаллами стехиометрического состава – гораздо более низким эффектом фоторефракции и гораздо более высокой композиционной и оптической однородностью. Решение представленных фундаментальных научных задач имеет важное практическое значение для технологий получения высокосовершенных структурно однородных кристаллов LiNbO_3 .

Актуальность темы диссертации заключается в том, что, несмотря на использование монокристаллов LiNbO_3 в промышленности уже более 60 лет, до сих пор

существуют серьёзные и не решенные фундаментальные и технологические проблемы получения стехиометрических и сильно легированных монокристаллов LiNbO_3 высокой композиционной однородности, требующие детального изучения особенностей состояния их дефектной структуры в тесной взаимосвязи с особенностями технологий подготовки прекурсоров, синтеза шихты и выращивания монокристаллов. В частности, по технологии НТТSSG невозможно получать крупногабаритные кристаллы. Большим недостатком легирования кристаллов металлическими катионами является наличие концентрационных порогов и областей различной композиционной однородности. Кроме того, существенное снижение эффекта фоторефракции достигается лишь при высоких (несколько масс. %) концентрациях легирующих «нефоторефрактивных» металлических катионов, близких к пороговым значениям и выше их. Указанные особенности легирования приводят к сильному возрастанию композиционной неоднородности, к наличию механических напряжений в кристалле, к существенному снижению оптического качества кристалла LiNbO_3 , особенно вблизи концентрационных порогов. В этой связи актуальным является выявление концентрационных областей максимального композиционного и структурного упорядочения легированных монокристаллов, а также поиск альтернативных путей создания номинально чистых высокосовершенных монокристаллов высокой композиционной однородности с максимально низкими эффектом фоторефракции и коэрцитивным полем.

Одним из таких альтернативных путей является совершенно новый подход к получению номинально чистых высокосовершенных монокристаллов LiNbO_3 для приложений в оптике, заключающийся в использовании оксидов химически активных неметаллических элементов (в частности, V_2O_3) в технологиях синтеза шихты и выращивания монокристаллов, предложенный и разрабатываемый в лаборатории материалов электронной техники ИХТРЭМС КНЦ РАН.

2. Личное участие соискателя в получении результатов, изложенных в диссертации.

Исследования выполнены автором в тесном и активном сотрудничестве с сотрудниками лаборатории материалов электронной техники ИХТРЭМС КНЦ РАН и опубликованы в соавторстве с ними. Большинство результатов получены самим автором или при его непосредственном и активном участии. Автор принимал участие в постановке экспериментов, в получении экспериментальных данных, в анализе и обсуждении результатов исследований, в корректировке поставленных задач и путей их решения. Обработка и интерпретация спектров КРС и ИК-спектров поглощения выполнена совместно с научным руководителем. Проведение экспериментов по ФИРС, лазерной

коноскопии, оптической спектроскопии, рентгеноструктурному анализу, обсуждение, обработка и представление полученных результатов выполнено в тесном сотрудничестве с научным руководителем и сотрудниками лаборатории материалов электронной техники ИХТРЭМС КНЦ РАН. Самостоятельно выполнен расчёт изобарно-изотермического потенциала образования боратов регламентируемых катионных примесей в расплаве конгруэнтного состава. Модельные расчёты особенностей локализации следовых количеств катионов B^{3+} в структуре кристаллов ниобата лития и их влияние на состояние дефектной структуры кристалла выполнены автором самостоятельно и впервые.

3. Степень достоверности результатов и проведенных исследований.

Достоверность представленных в диссертации результатов обусловлена использованием запатентованных, а также опубликованных в ведущих отечественных и зарубежных научных журналах технологий синтеза шихты и монокристаллов ниобата лития, разработанных в лаборатории материалов электронной техники ИХТРЭМС КНЦ РАН. Высокая надёжность полученных данных и их непротиворечивость результатам аналогичных исследований других авторов, опубликованных в литературе, обусловлена применением аттестованного современного оборудования: установки для выращивания монокристаллов «Кристалл-2», печи сопротивления «Лантан» для отжига и монодоменизации выращенных кристаллов, спектрометра T64000 фирмы Horiba Jobin-Yvon, снабжённого конфокальным микроскопом, для регистрации спектров КРС, спектрометра IFS 66 v/s фирмы Bruker для регистрации спектров ИК-поглощения, дифрактометра ДРОН-6 для регистрации рентгенограмм кристаллов, оригинальных установок для регистрации коноскопических картин и картин ФИРС, спектрофотометров СФ-256 УВИ и Cary 2300 для регистрации спектров оптического поглощения, высокоточных программы обработки экспериментальных данных - LabSpec 5.5, Vomet Grams V. 2.03, Origin 8.1.

Результаты исследований, приведённые в диссертационной работе, были представлены на научных конференциях различного уровня и направлений: «Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий» (Апатиты, 2015, 2016, 2017, 2018, 2019, 2020, 2021); XV-я конференция по фундаментальным проблемам опто- и микроэлектроники (Хабаровск, 2016); International Conference on «Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications» (Индонезия, 2016; Южная Корея, 2018; Вьетнам, 2019; Япония, 2021); XX-ый Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016); Российская конференция «Комбинационное рассеяние – 90 лет исследований» (Новосибирск, 2018); XV-я Российская конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов»

(Москва, 2018); Международная научно-практическая конференция «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2019, 2021); Fifth Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials (Владивосток, 2020); Международная конференция по фотонике и информационной оптике (Москва, 2020, 2021, 2022); XXII-я Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков (Екатеринбург, 2021).

4. Новизна и практическая значимость результатов проведенных исследований.

Научная новизна исследования заключается в получении следующих результатов:

1. Подтверждено, что с повышением концентрации цинка в кристалле LiNbO_3 уменьшается концентрация структурных дефектов Nb_{Li} (глубоких ловушек электронов, ответственных за эффект фоторефракции). При этом, кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (3.95 и 4.54 мол. % ZnO в кристалле), полученные по технологии прямого легирования расплава и по технологии выращивания кристаллов из одного тигля, отличаются практически полным отсутствием дефектов Nb_{Li} .

2. Для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ установлена концентрационная область максимальной композиционной однородности и упорядочения структурных единиц (0.07-1.19 мол. % ZnO в кристалле), в которой порядок расположения катионов вдоль полярной оси промежуточный между порядком в стехиометрическом и конгруэнтном кристаллах.

3. Впервые установлено, что количество изломов в концентрационном поведении ширин некоторых линий спектров КРС (пять изломов при 1.39, 3.43, 3.95, 5.19^{II} и 5.19^{III} мол. % ZnO в кристалле) существенно превышает количество порогов (два порога при 3.95 и 5.19^{II} мол. % ZnO в кристалле), известных из литературных данных. Этот факт свидетельствует о наличии в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, как минимум, ещё трёх слабовыраженных порогов при 1.39, 3.43 и 5.19^{III} мол. % ZnO в кристалле.

4. Впервые исследованы особенности дефектной структуры и физических характеристик монокристаллов ниобата лития, легированных бором ($\text{LiNbO}_3:\text{B}$). Показано, что вне зависимости от технологии введения катионов бора в шихту конгруэнтного состава (с использованием прямого твёрдофазного легирования (B_2O_3 , H_3BO_3) или методом гомогенного легирования (H_3BO_3)), неметаллический элемент бор входит в структуру кристалла только в следовых количествах ($\sim 4 \cdot 10^{-4}$ мол. %).

5. Впервые установлено, что катионы бора B^{3+} в следовых количествах ($\sim 4 \cdot 10^{-4}$ мол. %) встраиваются в тетраэдрические пустоты структуры кристаллов LiNbO_3 , локализуясь в составе группы $[\text{BO}_3]^{3-}$ в гранях тетраэдрических пустот, граничащих с вакантными или литиевыми кислородными октаэдрами O_6 , либо в кислородной плоскости O_3 , общей для смежных тетраэдров. Это приводит к заметному изменению длин связей $\langle \text{O}-\text{O} \rangle$ и $\langle \text{Me}-\text{O} \rangle$ кислородно-октаэдрических кластеров MeO_6 , искажению кислородного

каркаса кристалла, увеличению величины $R=[Li]/[Nb]$ и к повышению упорядочения структурных единиц катионной подрешётки кристаллов. Указанные особенности локализации катионов бора изменяют поляризуемость кислородно-октаэдрических кластеров MeO_6 , определяющих нелинейно-оптические свойства кристалла. Кроме того, следовые количества катионов бора приносят избыточный положительный заряд в структуру кристаллов $LiNbO_3:B$, тем самым обеспечивая дополнительное снижение концентрации дефектов Nb_{Li} , являющихся глубокими ловушками электронов, отвечающих за эффект фоторефракции.

6. Установлено, что монокристалл $LiNbO_3:B(1.24 \text{ мол. \% } B_2O_3 \text{ в шихте})$, близкий по составу к стехиометрическому кристаллу, полученный по технологии прямого твёрдофазного легирования шихты конгруэнтного состава борной кислотой, наиболее композиционно и структурно однороден и обладает более высоким оптическим качеством, по сравнению с кристаллами $LiNbO_3:B(0.55, 0.69 \text{ и } 0.83 \text{ мол. \% } B_2O_3 \text{ в шихте})$, полученными по технологии прямого твёрдофазного легирования шихты конгруэнтного состава оксидом бора. Впервые показано, что кристаллы $LiNbO_3:B(0.55, 0.69, 0.83 \text{ и } 1.24 \text{ мол. \% } B_2O_3 \text{ в шихте})$ отличаются более низким эффектом фоторефракции, по сравнению с кристаллом $LiNbO_{3\text{стех}}$, и более близким к таковому для кристалла $LiNbO_{3\text{конг}}$.

7. На основе данных полнопрофильного рентгеноструктурного анализа кристаллов $LiNbO_3:B(0.02 \text{ и } 0.547 \text{ мол. \% } B_2O_3 \text{ в шихте})$, полученных по технологиям гомогенного легирования прекурсора $Nb_2O_5:B$ и прямого твёрдофазного легирования шихты конгруэнтного состава борной кислотой, установлено, что технология гомогенного легирования позволяет получить кристаллы ниобата лития, обладающие структурой более совершенной и более близкой к структуре кристалла стехиометрического состава $LiNbO_{3\text{стех}}$ (5.5 мол. % K_2O), полученного по технологии HTTSSG, чем технология прямого твёрдофазного легирования борной кислотой.

Практическая значимость исследования выражена в:

1. Предложении принципиально нового способа легирования монокристаллов $LiNbO_3$ путём внедрения следовых количеств ($\sim 4 \cdot 10^{-4}$ мол. %) неметаллического элемента бора в тетраэдрические O_4 пустоты кристалла. До этого легирование монокристаллов $LiNbO_3$ осуществляли только путём внедрения катионов металлов в октаэдрические O_6 пустоты кристалла. Способ позволяет получать монокристаллы $LiNbO_3:B$, обладающие следующими преимуществами по сравнению с номинально чистыми и сильнолегированными монокристаллами: высокой композиционной однородностью; упорядочением структурных единиц, близким к упорядочению в кристалле

стехиометрического состава; низким эффектом фоторефракции, близким к эффекту в конгруэнтном кристалле; низким коэрцитивным полем. Получен патент на изобретение;

2. Сравнительном исследовании с применением комплекса взаимодополняющих методов исследования структуры и свойств вещества особенностей дефектной структуры и физических характеристик номинально чистых монокристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}$, полученных по разным технологиям: кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}(0.55, 0.69 \text{ и } 0.83 \text{ мол. \% B}_2\text{O}_3 \text{ в шихте})$, полученных по технологии прямого твёрдофазного легирования шихты конгруэнтного состава оксидом бора; кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}(0.547 \text{ и } 1.24 \text{ мол. \% B}_2\text{O}_3 \text{ в шихте})$, полученных по технологии прямого твёрдофазного легирования шихты конгруэнтного состава борной кислотой; кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{B}(0.02 \text{ мол. \% B}_2\text{O}_3 \text{ в шихте})$, полученного по технологии гомогенного легирования с использованием прекурсора $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{B}$;

3. Установлении, что технология использования химически активного элемента бора для получения близких по составу к стехиометрическим композиционно однородных кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}$, среди других технологий, является наиболее оптимальной с точки зрения временных и материальных затрат для получения оптически совершенных композиционно однородных крупногабаритных монокристаллов ниобата лития для нелинейной, лазерной и интегральной оптики.

5. Ценность научных работ соискателя.

Научные работы соискателя, опубликованные в журналах, рекомендованных ВАК РФ, и в прочих изданиях, отражают основное содержание и результаты диссертационного исследования.

Результаты выполненного автором научного исследования позволяют заключить, что в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ впервые обнаружены три слабовыраженных концентрационных порога при 1.39, 3.43 и 5.19^{III} мол. % ZnO в кристалле. Наименьшим угловым распределением интенсивности рассеянного излучения в ряду кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, полученных по технологии прямого легирования расплава, обладает кристалл $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(2.01 \text{ мол. \% ZnO в кристалле})$ вне зависимости от длины волны возбуждающего излучения. Научно обоснован и реализован новый подход к получению номинально чистых кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}$, по составу близких к стехиометрическим, с использованием технологий прямого твёрдофазного и гомогенного легирования. Впервые показано, что катионы бора входят в структуру кристалла в следовых количествах ($4 \cdot 10^{-4}$ мол. % B_2O_3) и встраиваются в вакантные тетраэдрические пустоты структуры кристалла в составе группы $[\text{BO}_3]^{3-}$, локализуясь в одной из трёх позиций: в гранях вакантных тетраэдрических пустот, граничащих с вакантными или литиевыми октаэдрами O_6 , либо в кислородной плоскости O_3 , общей для смежных тетраэдров. Это приводит к снижению в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ концентрации дефектов Nb_{Li} и V_{Li} , как минимум,

на количество катионов B^{3+} ($\sim 4 \cdot 10^{-4}$ мол. %), перешедших в структуру кристалла. При этом, следовые количества катионов бора заметно изменяют длины связей $\langle O-O \rangle$ и $\langle Me-O \rangle$, искажая тем самым анионный каркас структуры кристалла, а также, изменяют поляризуемость кислородно-октаэдрических кластеров MeO_6 и спонтанную поляризацию, определяющие нелинейно-оптические и сегнетоэлектрические свойства кристалла. Кристаллы $LiNbO_3:B(0.55-1.24 \text{ мол. \% } B_2O_3)$, полученные по технологии прямого твёрдофазного легирования шихты конгруэнтного состава, обладают пониженной концентрацией структурных дефектов Nb_{Li} , по сравнению с конгруэнтным кристаллом, а по упорядочению структурных единиц катионной подрешётки приближаются к стехиометрическому кристаллу. Применение метода прямого твёрдофазного легирования борной кислотой (H_3BO_3) в большей степени повышает сопротивление к повреждению лазерным излучением кристаллов $LiNbO_3:B$, по сравнению с легированием оксидом бора (B_2O_3). Ширина запрещенной зоны кристаллов $LiNbO_3:B(0.55 \text{ и } 0.83 \text{ мол. \% } B_2O_3 \text{ в шихте})$ соответствует значению ширины запрещенной зоны для кристалла $LiNbO_{3\text{стех}}$. Согласно данным полнопрофильного рентгеноструктурного анализа кристаллов $LiNbO_3:B(0.02 \text{ и } 0.547 \text{ мол. \% } B_2O_3 \text{ в шихте})$, установлено, что кристалл $LiNbO_3:B(0.02 \text{ мол. \% } B_2O_3 \text{ в шихте})$, полученный по технологии гомогенного легирования прекурсора $Nb_2O_5:B$, обладает структурой более совершенной и более близкой к структуре кристалла стехиометрического состава $LiNbO_{3\text{стех}}(5.5 \text{ мас. \% } K_2O)$, полученного по технологии НТТССГ, чем кристалл $LiNbO_3:B(0.547 \text{ мол. \% } B_2O_3 \text{ в шихте})$, полученный по технологии прямого твёрдофазного легирования борной кислотой.

6. Специальность, которой соответствует диссертация.

Диссертационная работа соответствует пункту № 1 направлений исследований научной специальности 2.6.7 («Технология неорганических веществ») – «Технологические процессы получения неорганических продуктов: соли, кислоты и щёлочи, минеральные удобрения, изотопы и высокочистые неорганические продукты, катализаторы, сорбенты, неорганические препараты», пункту № 6 направлений исследований «Свойства сырья и материалов, закономерности технологических процессов для разработки, технологических расчетов, проектирования и управления химико-технологическими процессами и производствами», пункту № 8 направлений исследований «Разработка теоретических основ и установление общих закономерностей проектирования и технологий изготовления неорганических материалов», пункту № 9 направлений исследований «Разработка оптимальных структур и конструкций, а также инновационных технологий изготовления материалов с заданными потребительскими и технико-экономическими показателями для обеспечения снижения затрат на организацию их производства и повышения качества продукции».

7. Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем.

Результаты исследований опубликованы в работах [1-23]. В изданиях, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, опубликованы работы [1-6, 8-16]. В изданиях, рекомендованных ВАК для публикации основных результатов кандидатских и докторских диссертаций, опубликованы работы [1, 3-16]. Многочисленные тезисы докладов и материалы конференций в число перечисленных работ не включены. Получен патент на изобретение [24].

1. Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Яничев А.А., **Титов Р.А.**, Теплякова Н.А. Структурный беспорядок и оптические свойства конгруэнтных кристаллов ниобата лития, легированных цинком и бором // Оптика и спектроскопия. - 2016. - Т. 121. - № 1. - С. 40-49.

2. Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Яничев А.А., **Титов Р.А.**, Теплякова Н.А. Структурный беспорядок кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ и его проявление в спектре комбинационного рассеяния света // Журнал прикладной спектроскопии. - 2016. - Т. 83. - № 5. - С. 707-714.

3. Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Яничев А.А., **Титов Р.А.**, Макарова О.В. Особенности получения и строения кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ в области концентрационного порога 6.76 мол. % ZnO // Журнал технической физики. - 2017. - Т. 87. - № 3. - С. 394-400.

4. Structure disorder and photorefractive properties of $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ and $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ crystals / N.V. Sidorov, M.N. Palatnikov, N.A. Teplyakova, A.A. Yanichev, **R.A. Titov** // Proceedings of the International Conference on "Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications", PHENMA 2016 / eds. I.A. Parinov, Shun-Hsyung Chang, M.A. Jani - New York: Springer International Publishing, 2017. - Chapt. 17. - P. 191-203.

5. Палатников М.Н., Сидоров Н.В., **Титов Р.А.**, Теплякова Н.А., Макарова О.В. Физико-химические и оптические характеристики монокристаллов LiNbO_3 , легированных бором // Перспективные материалы. - 2018. - № 6. - С. 5-15.

6. Сидоров Н.В., Теплякова Н.А., **Титов Р.А.**, Палатников М.Н. Особенности строения, физико-химические и оптические характеристики кристаллов ниобата лития, выращенных из расплавов, легированных бором // Журнал технической физики. - 2018. - Т. 88. - № 12. - С. 1820-1828.

7. Сидоров Н.В., Теплякова Н.А., **Титов Р.А.**, Палатников М.Н. Структурный беспорядок и оптические характеристики конгруэнтных кристаллов ниобата лития, выращенных из расплавов, легированных бором // Сибирский физический журнал. - 2018. - Т. 13. - № 2. - С. 70-79.

8. Сидоров Н.В., Теплякова Н.А., **Титов Р.А.**, Палатников М.Н. Влияние бора на структурные особенности и фоторефрактивные свойства монокристаллов LiNbO_3 // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. - 2019. - № 11. - С. 223-231.

9. Sidorov N.V., Palatnikov M.N., Teplyakova N.A., **Titov R.A.**, Bormanis K. Optical properties and structure particularities of LiNbO_3 crystals grown from a boron-doped melt // Integrated Ferroelectrics. - 2019. - V. 196. - № 1. - P. 39-42.

10. Fine particularities of structure and optical properties of lithium niobate crystals grown from boron doped charge with different genesis / N.V. Sidorov, N.A. Teplyakova, **R.A. Titov**, M.N. Palatnikov, A.V. Syuy, N.N. Prokopiv // Proceedings of the International Conference on "Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications", PHENMA 2018 / eds. I.A. Parinov, Shun-Hsyung Chang, Yun-Hae Kim. - New York: Springer International Publishing, 2019. - Chapt. 21. - P. 277-292.

11. Сидоров Н.В., Теплякова Н.А., **Титов Р.А.**, Палатников М.Н. Фотоэлектрические поля и особенности вторичной структуры номинально чистых кристаллов ниобата лития, выращенных из шихты, легированной бором // Журнал технической физики. - 2020. - Т. 90. - № 4. - С. 652-659.

12. Sidorov N.V., **Titov R.A.**, Teplyakova N.A., Palatnikov M.N., Syuy A.V. Structural features of nominally pure lithium niobate crystals grown from boron-doped charge // Solid State Phenomena. - 2020. - V. 312. - P. 128-133.

13. **Титов Р.А.**, Воскресенский В.М., Сидоров Н.В., Теплякова Н.А., Палатников М.Н. Моделирование структуры кристаллов LiNbO_3 , выращенных с применением флюса B_2O_3 // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. - 2020. - № 12. - С. 206-212.

14. **Титов Р.А.**, Воскресенский В.М., Сидоров Н.В., Теплякова Н.А., Палатников М.Н. Особенности структуры и оптические свойства номинально чистых кристаллов LiNbO_3 , выращенных из шихты, содержащей B_2O_3 // Журнал технической физики. - 2021. - Т. 91. - № 1. - С. 64-71.

15. Сидоров Н.В., **Титов Р.А.**, Воскресенский В.М., Палатников М.Н. Особенности локализации катионов B^{3+} в структуре кристалла LiNbO_3 и их влияние на свойства кристалла // Журнал структурной химии. - 2021. - Т. 62. - № 2. - С. 235-243.

16. Sidorov N.V., Teplyakova N.A., Makarova O.V., Palatnikov M.N., **Titov R.A.**, Manukovskaya D.V., Birukova I.V. Boron influence on defect structure and properties of lithium niobate crystals // Crystals. - 2021. - V. 11. - I. 5. - P. 458 (1-37).

17. **Титов Р.А.**, Яничев А.А., И.Н. Ефремов. Исследование структурного беспорядка в монокристаллах ниобата лития, легированных Zn^{2+} и V^{3+} в широком диапазоне концентраций, методом комбинационного рассеяния света // Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение. - 2017. - Т. 5. - № 8. - С. 205-212.

18. **Титов Р.А.**, Сидоров Н.В., Теплякова Н.А., Яничев А.А., Палатников М.Н. Оптическая однородность и концентрационные перестройки структуры кристаллов $LiNbO_3:B$ // Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение. - 2018. - Т. 1. - № 9. - С. 753-758.

19. **Титов Р.А.**, Сидоров Н.В., Теплякова Н.А., Палатников М.Н. Влияние бора на выращивание монокристаллов ниобата лития // Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение. - 2019. - Т. 1. - № 10. - С. 375-383.

20. **Титов Р.А.**, Сидоров Н.В., Теплякова Н.А., Палатников М.Н., Бирюкова И.В. Структурные особенности и оптические свойства номинально чистых кристаллов ниобата лития, выращенных из шихты, легированной бором // Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение. - 2020. - Т. 3. - № 11. - С. 189-195.

21. **Титов Р.А.**, Сидоров Н.В., Теплякова Н.А., Палатников М.Н., Бирюкова И.В. Влияние следовых количеств бора на структурные дефекты кристалла ниобата лития // Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение. - 2020. - Т. 3. - № 11. - С. 195-201.

22. **Титов Р.А.** Влияние комплексообразующей способности катионов V^{3+} в составе флюса V_2O_5 на характеристики кристаллов $LiNbO_3:B$ // Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение. - 2021 - Т. 2. - № 12. - С. 261-267.

23. **Титов Р.А.**, Сидоров Н.В., Теплякова Н.А., Воскресенский В.М., Бирюкова И.В., Палатников М.Н. Новый способ повышения стехиометрии и структурного совершенства нелинейно-оптического кристалла ниобата лития // Вестник Кольского научного центра РАН. - 2021. - Т. 2. - № 14. - С. 16-28.

24. 2777116 РФ, МПК С30В 15/04, 29/30 (2006.01). Способ получения борсодержащего монокристалла ниобата лития / **Титов Р.А.**, Бирюкова И.В., Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Кравченко О.Э., Кадетова А.В.; Федер. гос. бюджетное учреждение науки Федер. исследоват. центр «Кольский научный центр РАН» (ФИЦ КНЦ РАН). - № 2022107480/05 заявл. 21.03.2022., опубл. 01.08.2022, Бюл. № 22.

Рецензенты Колосов Валерий Николаевич, д.т.н., гл.н.с. ИХТРЭМС КНЦ РАН и Стулов Юрий Вячеславович, к.х.н., ст.н.с. ИХТРЭМС КНЦ РАН представили положительные отзывы.

Диссертация «Технологические и структурные факторы формирования физических характеристик нелинейно-оптических монокристаллов ниобата лития, легированных цинком и бором» Титова Романа Алексеевича рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.7 – «Технология неорганических веществ».

Заключение принято на заседании Учёного совета 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». Присутствовало на заседании 19 человек. Результаты голосования: «за» - 19 чел., «против» - 0 чел., «воздержалось» - 0 чел., протокол № 15 от 9 декабря 2022 г.



Кузнецов Сергей Александрович, доктор химических наук, директор 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»

184209, Россия, Мурманская область, г. Апатиты, Академгородок мкр., д. 26А.

Тел.: (815-55)7-52-95, (815-55)79-5-49. Факс: (815-55)6-16-58.

E-mail: chemi-office@ksc.ru

Подпись Кузнецова Сергея Александровича, доктора химических наук, директора ИХТРЭМС КНЦ РАН, заверяю

Учёный секретарь ИХТРЭМС КНЦ РАН, к.т.н.



/Васильева Татьяна Николаевна/