

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертационной работе
Титова Романа Алексеевича «Технологические и структурные факторы
формирования физических характеристик нелинейно-оптических
монокристаллов ниобата лития, легированных цинком и бором», представленной
на соискание учёной степени кандидата технических наук
по специальности 2.6.7 — Технология неорганических веществ

Актуальность работы. Невозможно переоценить актуальность любого исследования, нацеленного на совершенствование либо разработку новых технологий формирования систем с заданными свойствами. Кристалл ниобата лития (LiNbO_3) – один из наиболее перспективных и наиболее применяемых нелинейно-оптических материалов, прежде всего, в оптике и оптоэлектронике, в силу уникальности его свойств. Кроме того, легирование кристаллов LiNbO_3 различными компонентами существенно расширяет спектр его использования за счет возможности гибкой модификации характеристик. При этом, несомненно, важным и актуальным является определение концентрационных областей, обеспечивающих максимальное композиционное и структурное упорядочение легированных монокристаллов. Кроме того, не менее важным является поиск путей создания высокосовершенных монокристаллов высокой композиционной однородности с такими параметрами, как максимально низкие эффект фоторефракции и коэрцитивное поле.

Цель работы - выяснить влияние легирующих добавок цинка и бора в широком диапазоне концентраций и особенностей технологий легирования на состояние дефектной структуры, композиционную однородность и оптические свойства кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ и $\text{LiNbO}_3\text{:B}$.

Цель была достигнута путем **формулировки и решения целого ряда задач**, прежде всего, таких как изучение физико-химических особенностей системы $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-ZnO}$ и структурных особенностей монокристаллов LiNbO_3 , легированных цинком в широком диапазоне концентраций; аналогичная задача для легирования бором; сравнительные исследования структуры на предмет, прежде всего, дефектности монокристаллов легированного ниобата лития, получаемого с использованием различных технологических подходов, разработанных в данной работе; создание экспериментальной установки и разработка методики определения фотоэлектрических полей.

Объектами исследования являлись кристаллы $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ и $\text{LiNbO}_3\text{:B}$, получаемые с использованием различных методик и технологий, с различными концентрационными соотношениями как для Li/Nb , так и $\text{LiNbO}_3/(\text{Zn или B})$.

Научная новизна работы: впервые установлено, что для кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ количество изломов в концентрационном поведении ширин некоторых линий спектров КРС существенно больше, чем известно из литературы, что свидетельствует о наличии дополнительных концентрационных порогов. Впервые исследованы особенности дефектной структуры и физических характеристик монокристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ и показано, что неметаллический элемент бор входит в структуру кристалла только в следовых количествах ($\sim 4 \cdot 10^{-4}$ мол. %). На основе данных полнопрофильного рентгеноструктурного анализа, в частности, установлено, что технология гомогенного легирования прекурсора $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:B}$ позволяет получить кристаллы ниобата лития, обладающие структурой более совершенной, чем технология прямого твёрдофазного легирования борной кислотой.

Что касается **теоретической и практической значимости** работы, можно выделить следующее: обнаруженные слабовыраженные концентрационные пороги позволяют более точно определить оптимальные концентрации катионов цинка, соответствующие высокой композиционной однородности и наиболее низкому эффекту фоторефракции. Предложенный способ легирования внедрением следовых количеств бора в тетраэдрические пустоты кристалла позволяет получать монокристаллы $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ с явно выраженными преимуществами в сравнении с номинально чистыми и сильнолегированными монокристаллами. Результаты работы используются в лаборатории материалов электронной техники ИХТРЭМС КНЦ РАН при отработке технологий монокристаллов на промышленных установках, а также в качестве учебного материала при чтении курсов лекций.

В работе использована комбинация взаимодополняющих и надёжно зарекомендовавших себя экспериментальных физических **методов исследования**: спектроскопии КРС, ИК-спектроскопии поглощения, рентгеноструктурного анализа, фотоиндуцированного рассеяния света, лазерной коноскопии, оптической спектроскопии, а также с применением модельных расчётов структуры кристалла.

Полученные в работе результаты и выводы в достаточной степени **апробированы**, будучи представленными на различных российских и международным научных мероприятиях. Кроме того, результаты **опубликованы** в 16 печатных работах в изданиях, рекомендованных ВАК для публикации основных результатов кандидатских и докторских диссертаций, зарегистрирована заявка на **патент**.

Личный вклад автора. 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. Самостоятельно выполнен расчёт изобарно-изотермического потенциала образования боратов регламентируемых катионных примесей в расплаве конгруэнтного состава. Модельные рас-

чѣты особенностей локализации следовых количеств катионов B^{3+} в структуре кристаллов ниобата лития и их влияние на состояние дефектной структуры кристалла выполнено автором самостоятельно и впервые.

Автореферат адекватно отражает содержание диссертационной работы.

Достоверность полученных результатов и сделанных на их основе выводов не вызывает сомнения. Измерения выполнены на современном высокоточном оборудовании, дана оценка погрешностей экспериментально измеренных величин. Полученные результаты и сформулированные выводы согласуются с опубликованными экспериментальными и расчетными данными по теме диссертации

Диссертация **состоит** из списка сокращений, введения, 4-х глав, основных выводов, списка цитируемой литературы и 4-х приложений. Работа изложена на 207 страницах, включая 47 рисунков, 14 таблиц, 270 литературных источников и 4 приложения, включающих в себя 16 рисунков и 6 таблиц.

Во введении дана общая характеристика работы, обоснована актуальность темы, определены цели и поставлены задачи исследования. Представлена характеристика объектов исследования, научная новизна, практическая значимость, сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

Обзор литературы (стр.18-60) представлен в *главе 1*. Рассмотрены технологии, анализируются фазовые диаграммы, факторы, влияющие на свойства получаемых кристаллических фаз. Описаны особенности дефектной структуры кристалла ниобата лития, вакансионные модели точечных дефектов катионной подрешѣтки, обсуждены особенности порогового вхождения легирующих катионов и их влияние на упорядочение структурных единиц катионной подрешѣтки кристалла.

Глава 2 (стр. 61-86) описывает технологии получения монокристаллических объектов для исследований и методы их исследований. В частности, раздел 2.4 посвящен описанию аппаратуры и комплекса методов исследования композиционной однородности, особенностей структуры и оптических свойств монокристаллов ниобата лития разного состава и генезиса.

Глава 3 (стр. 87-119) описывает исследования, посвященные особенностям формирования дефектной структуры и оптических свойств серии кристаллов $LiNbO_3:Zn$, полученных по технологии прямого легирования расплава. Обнаружено три концентрационных участка, два из которых отличаются высокой композиционной однородностью. Методом спектроскопии КРС исследованы особенности упорядочения структурных единиц и эффектов проявления концентрационных порогов в кристаллах, на основании чего сделан вывод о существовании области повышенного упорядочения основных, примесных катионов и вакансий вдоль полярной оси. Методами лазерной коноскопии и ФИРС изучены оптическое качество и эффект фоторефракции. Установлено, что вне зависимости от дли-

ны волны возбуждающего лазерного излучения наибольший вклад в раскрытие индикатрисы ФИРС и, соответственно, в эффект фоторефракции для монокристалла LiNbO_3 стех вносит диффузионный, а для кристаллов LiNbO_3 конг и $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}(0.04\text{--}2.01 \text{ мол. \% ZnO в кристалле})$ – фотовольтаический механизм.

4-я глава (стр. 120-164) посвящена результатам исследования влияния бора на дефектную структуру, стехиометрию и оптические свойства монокристаллов, полученных прямым твердофазным легированием и методом гомогенного легирования. С использованием набора методов исследования, описанного в главе 3, установлено, в частности, что при увеличении содержания бора в шихте в кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ происходит снижение концентрации точечных дефектов Nb_{Li} , что может являться следствием образования устойчивых ковалентных связей между бор- и ниобийсодержащими полианионами. Кроме того, проведена серия модельных расчётов пространственного расположения следовых количеств катионов бора ($\sim 4 \cdot 10^{-4}$ мол. %) в структуре кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:B}$.

В разделе «Основные выводы» (стр. 165-167) сформулированы основные выводы по работе, которые полностью соответствуют материалу диссертации и вполне обоснованы представленными экспериментальными и расчетными результатами и их анализом.

В Приложениях 1-4 (стр. 195-207) описаны дефекты полученных монокристаллов, концентрационные зависимости различных характеристик кристаллов, полученных по разным технологиям, экспериментальные данные спектроскопии КРС, ИК-спектроскопии поглощения и данные РСА порошковых образцов.

К рассматриваемой диссертационной работе есть **вопросы и замечания**.

1. В диссертации в приближении только электростатического взаимодействия ионов B^{3+} с ионами кислорода выполнены расчеты особенностей локализации следовых количеств иона B^{3+} в структуре кристалла ниобата лития. При этом вероятность образования ковалентных связей ионов бора с ионами кислорода не учитывалась. Именно образование ковалентных связей может привести к заметным структурным искажениям кислородных октаэдров следовыми количествами ионов бора, которое автор наблюдал по спектрам комбинационного рассеяния света.
2. Диссертация и автореферат написаны грамотным русским языком, ясно изложены. Описания подходов, результатов и выводов хорошо логически выстроены, что немаловажно при чтении такой многоплановой работы. Тем не менее, в тексте иногда попадаются ошибки, которые следует, скорее, отнести к опечаткам. С другой стороны, не всегда возможно однозначное восприятие прочитанного. Например,
 - а. Стр. 7, 1-й абзац: «...(≈ 2.3 и ≈ 23 кВ/см, соответственно)». Здесь не совсем ясно, к чему относятся эти величины: к цинку против магния или легированные против конгруэнтного?
 - б. Стр. 31, 1-й абзац – неверно указана единица измерения «киловольт»

- с. Неудачная фраза на стр. 55, нижний абзац – «...расчет энергий...равен...»
 - d. Стр. 64, 2-й абзац. Неверное падежное окончание у слова «соответствующему»
3. Стр. 61 внизу, п.3 – не указано, каким образом осуществлялась гомогенизация.
 4. Не совсем ясен смысл фразы на стр. 62: «...отжиг при высокой температуре шихты в виде гранул (~1250°C) не способствует летучести лития»
 5. Стр. 65. Для легирования ниобата лития бором применяют различные способы введения бора, используя борную кислоту либо борный ангидрид. Возникает вопрос о стехиометрии: кислород из оксида бора (так же, как и в случае использования оксида цинка для легирования цинком) – он на какой стадии исчезает? Ведь в кристалле ниобата лития остается лишь металл. Более того, согласно справочным данным, B_2O_3 плавится при 450 °C. Как это влияет на ход твердофазного процесса, в котором на некоторых стадиях температура существенно выше?
 6. На некоторых из графиков, например рис. 3.4, наблюдаются заметные изломы. Поскольку погрешность изменений не указывается, хотелось бы понять – это связано с погрешностью измерений или это всё-таки проявления каких-то реальных скачков параметра?

Сделанные замечания и вопросы не носят принципиального характера и не снижают достоинств рассматриваемой работы. Поставленные в работе задачи выполнены, приведенные данные достоверны и аргументированы, выводы обоснованы.

Диссертационная работа соответствует пункту № 1 паспорта специальности 2.6.7 («Технология неорганических веществ») «Химические и физико-химические основы технологических процессов: химический состав и свойства веществ, термодинамика и кинетика химических и межфазных превращений», а также пункту № 6 – «Свойства сырья и материалов, закономерности технологических процессов для разработки, технологических расчетов, проектирования и управления химико-технологическими процессами и производствами».

Диссертация Титова Романа Алексеевича на тему: «Технологические и структурные факторы формирования физических характеристик нелинейно-оптических монокристаллов ниобата лития, легированных цинком и бором» является законченной научно-квалификационной работой и соответствует критериям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней» (утверждено постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. №842, в действующей редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук. В работе решена задача выяснения влияния легирующих добавок цинка и бора в широком диапазоне концентраций и особенностей технологий легирования на состояние дефектной структуры, композиционную однородность и оптические свойства кристаллов $LiNbO_3:Zn$ и $LiNbO_3:B$, что имеет значение

Считаю, что автор диссертационной работы - Титов Роман Алексеевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.7 — Технология неорганических веществ.

ШЛЫКОВ Сергей Александрович

(data)

Ф.И.О. учёного секретаря

В.П. Кичков

СВЕДЕНИЯ ОБ ОФИЦИАЛЬНОМ ОППОНЕНТЕ

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

Фамилия, имя, отчество: Шлыков Сергей Александрович

Ученая степень: доктор химических наук

Ученое звание: доцент

Научная специальность: шифр и наименование специальности, по которой защищена докторская диссертация: 02.00.04 – «Физическая химия»

Должность: заведующий кафедрой физической и коллоидной химии

Место работы: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет»

Адрес места работы: 153000, Иваново, пр. Шереметевский, 7

Телефон: +7(4932) 32-73-97

E-mail: shlykov@isuct.ru

Перечень основных публикаций в соответствующей научной области в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет:

1. Phien T.D., **Shlykov S.A.** N-substituted akyl- and nonalkylpiperidines: equatorial, axial or intermediate conformations?// Computational and Theoretical Chemistry, 2016.– Т. 1087. – С. 26-35.
2. **S. A. Shlykov**, Tran D. Phien, P.M. Weber. *Intramolecular inversions, structure and conformational behavior of gaseous and liquid N-cyanopiperidine. Comparison with other 1-cyanoheterocyclohexanes*// J.Mol.Struct., 2017.–1138.–p. 41-49
3. Phien T.D., **Shlykov S.A.**, Shainyan B.A. Molecular Structure and Conformational Behavior of 1-Methyl-1-Phenylsilacyclohexane Studied by Gas Electron Diffraction, IR Spectroscopy and Quantum Chemical Calculations// Tetrahedron, 2017. –Т. 73. № 8.– С. 1127-1134.
4. Tran Dinh Phien, L. E. Kuzmina, Á. Kvaran, S. Jonsdottir, I. Arnason, **S. A. Shlykov**. *Cyanocyclohexane: Axial-to-equatorial “seesaw” parity in gas and condensed phases*//J.Mol.Struct., 2018.–1168.–p. 127-134
5. Tran Dinh Phien, L. E. Kuzmina, E.N. Suslova, B.A. Shainyan, **S.A. Shlykov**. *Conformational rivalry of geminal substituents in silacyclohexane derivatives: 1-Phenyl vs. 1-OR, R=H or Me*//Tetrahedron, 2019.–75.– 3038-3045
6. Vishnevskiy, Y., Blomeyer, S., Reuter, C., Pimenov, O., **Shlykov, S.** *Combined Gas Electron Diffraction and Mass Spectrometric Experimental Setup at Bielefeld University*// Rev. Sci. Instrum., 2020.– 91(7).– 073103-8
7. B. A.Shainyan, E.N.Suslova, Tran Dinh Phien, **S. A.Shlykov**, L. P.Oznobikhina. *1-t-Butyl-1-phenyl-1-silacyclohexane: Synthesis, conformational analysis in gas and solution by GED, FT-IR and theoretical calculations*// J. Organometallic Chem., 2020.–923.– 121433

8. I.Yu Kurochkin, A.E. Pogonin, A.A. Otlyotov, A.N. Kiselev, A.V. Krasnov, **S.A. Shlykov**, G. V. Girichev. *Molecular structure of 5,10,15,20-tetrakis(4'-fluorophenyl)porphyrin by combined gas-phase electron diffraction/mass spectrometry experiment and DFT calculations/* // J. Mol. Struct., 2020.–1221.– 128662
9. E.F. Belogolova, **S.A. Shlykov**, A.V. Eroshin, E. P. Doronina, V. F. Sidorkin. *The hierarchy of ab initio and DFT methods for describing an intramolecular non-covalent Si...N contact in the silicon compounds using electron diffraction geometries//* Phys. Chem. Chem. Phys., 2021.–23.–p.2762-2774
10. Tran Dinh Phien, L. Kuzmina; I. Arnason, N. Jonsdottir; **S. Shlykov**. *The Conformational Behavior and Structure of Monosubstituted-1,3,5-Trisilacyclohexanes: 1-N,N-Dimethylamino-1,3,5-Trisilacyclohexane//* J. Mol. Struct., 2021. –1224, 129046.
11. Pogonin, A.E.; Otlyotov, A.A.; Minenkov, Y.; Semeikin, A.S.; Zhabanov, Y.A.; Shlykov, S.A.; Girichev, G.V.. *Molecular Structure of Nickel Octamethylporphyrin—Rare Experimental Evidence of a Ruffling Effect in Gas Phase//* Int. J. Mol. Sci. **2022**, 23, 320.
12. L.E. Kuzmina, Tran Dinh Phien, I. Arnason, N.R. Jonsdottir, S.A. Shlykov. *The conformational behavior and structure of monosubstituted 1,3,5-trisilacyclohexanes. Part II: 1-methoxy-1,3,5-trisilacyclohexane//* Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2022. Т. 65. Вып. 2, с. 68-78.

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

Д.х.н., доцент, заведующий кафедрой физической и коллоидной химии, ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет»

Шлыков С.А.

(Ф.И.О. оппонента)

[Подпись]

(подпись)

19 апреля 2022

(дата)

Почтовый адрес, телефон, e-mail: 153000, Иваново, пр. Шереметевский, 7, +7(4932) 32-73-97, shlykov@isuct.ru

