

ОТЗЫВ

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

Р.А. Титов в 2017 году окончил Апатитский филиал «Мурманского государственного технического университета» по направлению подготовки 04.04.01 «Химия». Бакалаврскую работу (2015 г.) и магистерскую диссертацию (2017 г.) выполнял в лаборатории материалов электронной техники Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кольского научного центра РАН (ИХТРЭМС КНЦ РАН). Обе работы, как и данная диссертационная работа, посвящены технологиям и физическим свойствам нелинейно-оптического монокристалла ниобата лития (LiNbO_3) разного состава – одного из важнейших современных функциональных материалов электронной техники. С октября 2017 г. по сентябрь 2021 г. включительно Титов Р.А. обучался в аспирантуре при ФИЦ КНЦ РАН по направлению подготовки 18.06.01 «Химическая технология», профиль – 05.17.01 «Технология неорганических веществ» и одновременно работал в должности инженера-исследователя (0.5 ставки) в лаборатории материалов электронной техники ИХТРЭМС КНЦ РАН. С марта 2022 г. и по настоящее время Р.А. Титов работает в лаборатории материалов электронной техники ИХТРЭМС КНЦ РАН в должности и.о. младшего научного сотрудника.

Во время обучения в аспирантуре и работы в лаборатории материалов электронной техники Р.А. Титов проявил себя инициативным и добросовестным сотрудником, постоянно совершенствующим свой научный теоретический и экспериментальный уровень. В настоящее время Р.А. Титов является высококвалифицированным исследователем, способным грамотно решать научные задачи различного уровня, обрабатывать результаты экспериментов, выполнять сложные модельные расчеты, формулировать обобщения и научные выводы из полученных результатов. Его отличает тщательность в проведении исследований, хорошая организованность, умение работать самостоятельно, умение планировать свою работу, целеустремленность и настойчивость в достижении поставленных целей, хорошая коммуникабельность и умение эффективно работать в научном коллективе. В тесном и плодотворном научном сотрудничестве с сотрудниками лаборатории материалов электронной техники ИХТРЭМС КНЦ РАН Р.А. Титов при выполнении диссертации выполнил большой объем экспериментальных исследований методами рентгеноструктурного анализа, спектроскопии комбинационного рассеяния света, ИК-спектроскопии поглощения, фотоиндуцированного рассеяния света, лазерной коноскопии и оптической спектроскопии особенностей дефектной структуры серии монокристаллов LiNbO_3 , полученных по разным технологиям легирования цинком и бором. Им также были выполнены модельные расчеты особенностей локализации следовых количеств катионов бора в структуре кристалла ниобата лития и расчет изобарно-изотермического потенциала.

Решение актуальных технологических задач, поставленных в диссертации Р.А. Титова, невозможно без проведения фундаментальных комплексных материаловедческих, физических и химических экспериментальных и теоретических исследований, направленных на выявление закономерностей формирования особенностей дефектной структуры и строения монокристаллов LiNbO_3 , определяющих его практически значимые характеристики, в зависимости от состава и технологий получения. В работе подробно затронуты актуальные вопросы физической химии, оптики, физики конденсированного состояния, физического материаловедения, необходимые для разработки технологий монокристаллов LiNbO_3 с заданными свойствами. Важным достоинством работы является эффективное использование автором для получения необходимой информации комплекса взаимодополняющих физических методов исследования особенностей структуры и свойств вещества, позволяющих определить состояние дефектности и композиционной однородности кристаллов, полученных по разным технологиям. При этом одной из основных задач диссертации было обеспечение технологий монокристаллов LiNbO_3 , разрабатываемых в ИХТРЭМС КНЦ РАН, эффективными физическими методами исследований, чувствительными к тонким изменениям состояния дефектной структуры и композиционной однородности монокристаллов, влияющих на эффект фоторефракции (optical damage), искажающий волновой фронт проходящего через кристалл лазерного излучения и существенно снижающего стойкость кристалла к повреждению лазерным излучением.

Повышение стойкости кристалла LiNbO_3 к повреждению лазерным излучением достигается, как правило, легированием металлическими «нефоторефрактивными» элементами (Zn, Mg, Gd и др.). При этом процессы в области пороговых концентраций характеризуются наиболее сильными изменениями структурированности расплава, механизмами вхождения основных и легирующих катионов в структуру кристалла LiNbO_3 и наиболее сильным изменением состояния его дефектности. По этой причине важны исследования, направленные на выявление наиболее благоприятных концентрационных диапазонов легирующей добавки, в которых структура кристалла наиболее композиционно однородна. Такие исследования в диссертации Р.А. Титова выполнены для кристаллов, легированных цинком. Вторым важным направлением диссертационной работы, выполненным впервые, было исследование кристаллов, легированных неметаллическим элементом бором. Легирование кристаллов LiNbO_3 неметаллами, в частности бором, ранее не проводилось. В диссертации экспериментально и модельными расчетами показано, что механизм легирования ниобата лития катионами бора должен кардинально отличаться от традиционного легирования металлами из-за крайне высокой химической активности борпроизводных в расплаве конгруэнтного состава и малого ионного радиуса бора, не позволяющего ему внедриться в кислородные октаэдры структуры кристалла с образованием стабильных химических связей.

Диссертационная работа Р.А. Титова выполнена в области технологий (включая физико-химические основы технологий) монокристалла ниобата лития. Работа состоит из введения, 4-х глав, основных выводов, списка сокращений, списка цитируемой литературы и 4-х приложений. Первая глава – литературный обзор. Вторая глава посвящена описанию особенностей приготовления объектов для исследований и методов исследований состояния дефектности и физических характеристик монокристаллов. В

главах 3 и 4 представлены и подробно обсуждаются результаты оригинальных исследований автора. В практическом плане диссертация направлена на решение актуальных задач большой практической значимости – разработке технологий номинально чистых и легированных монокристаллов LiNbO_3 высокой композиционной однородности, обладающих высокой стойкостью к оптическому повреждению.

Актуальность работы. В настоящее время оптически совершенные монокристаллы LiNbO_3 востребованы для создания функциональных элементов интегральной оптики: модуляторов, переключателей, оптических затворов, преобразователей лазерного и широкополосного излучений и др. Для создания функциональных нелинейно-оптических элементов с качественно новыми физическими характеристиками актуальны разработки технологий высокосовершенных оптически и композиционно однородных монокристаллов ниобата лития с предельно низкими эффектом фоторефракции и коэрцитивным полем. При этом актуальным является выявление концентрационных областей максимального композиционного упорядочения легированных монокристаллов LiNbO_3 и получение композиционно однородных номинально чистых крупногабаритных монокристаллов, состав которых близок к стехиометрическому. Принципиально новым, разрабатываемым в диссертации Р.А. Титова, подходом к получению номинально чистых высокосовершенных монокристаллов LiNbO_3 , состав которых близок к стехиометрическому, является использование в технологии шихты и монокристаллов химически активного неметаллического элемента бора.

Научная новизна работы.

Для кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ впервые обнаружены три новых слабовыраженных концентрационных порога при 1.39, 3.43 и 5.19 мол. % ZnO в кристалле. Впервые исследованы особенности дефектной структуры и физических характеристик монокристаллов LiNbO_3 , легированных бором. Показано, что вне зависимости от технологии введения катионов бора в шихту конгруэнтного состава неметаллический элемент бор входит в структуру кристалла только в следовых количествах ($\sim 4 \cdot 10^{-4}$ мол. %). Впервые установлено, что катионы бора в следовых количествах встраиваются в тетраэдрические пустоты структуры кристаллов LiNbO_3 , локализуясь в гранях тетраэдрических пустот, граничащих с вакантными или литиевыми кислородными октаэдрами, либо в кислородной плоскости, общей для смежных октаэдров. Это приводит к заметному изменению длин связей O-O и Me-O кислородно-октаэдрических кластеров MeO_6 ($\text{Me} - \text{Nb, Li}$), искажению кислородного каркаса кристалла, увеличению стехиометрии (величины $R=[\text{Li}]/[\text{Nb}]$) 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 $\text{LiNbO}_3\text{:B}$, тем самым обеспечивая дополнительное снижение концентрации точечных дефектов Nb_{Li} , являющихся глубокими ловушками электронов, ответственными за эффект фоторефракции. Впервые показано, что кристаллы $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ (0.55, 0.69, 0.83 и 1.24 мол. % B_2O_3 в шихте) отличаются более низким эффектом фоторефракции, по сравнению кристаллом $\text{LiNbO}_3\text{стех.}$, и более близким к таковому для кристалла $\text{LiNbO}_3\text{конг.}$ При этом монокристалл $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ (1.24 мол. % B_2O_3 в шихте), близкий по составу к стехиометрическому кристаллу, наиболее композиционно однороден по сравнению с кристаллами $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ (0.55, 0.69 и 0.83 мол. % B_2O_3 в шихте). На

основе данных полнопрофильного рентгеноструктурного анализа кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ (0.02 и 0.547 мол. % B_2O_3 в шихте), полученных по технологиям гомогенного легирования прекурсора $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{B}$ 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 (5.5 мол. % K_2O), полученного по технологии NTTSSG, чем технология прямого твёрдофазного легирования борной кислотой. Перечисленные выше научные результаты позволили оптимизировать существующие в ИХТРЭМС КНЦ РАН технологии синтеза прекурсоров, шихты и монокристаллов ниобата лития.

Практическая значимость работы

Предложен принципиально новый способ 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 осуществлялось только путём внедрения катионов металлов в октаэдрические пустоты кристалла. Предложенный способ легирования позволяет получать монокристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{B}$, 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. Впервые выполнены сравнительные исследования, полученных по разным технологиям, монокристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ разного состава. Показано, что технология использования флюса B_2O_3 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 LiNbO_3 . Результаты работы используются в лаборатории материалов электронной техники ИХТРЭМС КНЦ РАН при отработке технологий монокристаллов, а также в качестве учебного материала при чтении курсов лекций «Технология неорганических веществ» и «Фундаментальные научные основы технологии монокристаллических и керамических материалов электронной техники» в Мурманском государственном техническом университете при подготовке магистров по специальности «Химия» и аспирантов по специальности «Технология неорганических веществ».

Достоверность полученных результатов

Достоверность, высокая надежность и обоснованность основных научных результатов, представленных в диссертации, сомнений не вызывает. Она обеспечена использованием современных методов исследования структуры и состава вещества, современного оборудования, надежных методик обработки результатов исследований (подробно описанных в главе 2 диссертации), а также непротиворечивостью научным результатам других авторов, запатентованным ранее или опубликованным в ведущих отечественных и зарубежных научных журналах. Достоверность полученных результатов подтверждают публикации автора диссертации в ведущих отечественных и зарубежных научных журналах (Перспективные материалы; Журнал технической физики; Журнал структурной химии; Журнал прикладной спектроскопии; Оптика и спектроскопия;

Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов; Сибирский физический журнал; Crystals; Integrated Ferroelectrics; Solid State Phenomena), входящих в перечень ВАК и индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus. Результаты прошли подробную апробацию на научных конференциях разного уровня.

Личный вклад автора

Исследования выполнены автором в тесном и активном сотрудничестве с коллективом лаборатории материалов электронной техники ИХТРЭМС КНЦ РАН и опубликованы в соавторстве с ними. Большинство результатов получено 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 фотоиндуцированному рассеянию света, лазерной коноскопии, оптической спектроскопии, рентгеноструктурному анализу, обсуждение, обработка и представление полученных результатов для публикаций выполнено в тесном сотрудничестве с научным руководителем и сотрудниками лаборатории материалов электронной техники ИХТРЭМС КНЦ РАН. Полностью самостоятельно выполнен расчёт изобарно-изотермического потенциала образования боратов регламентируемых катионных примесей в расплаве конгруэнтного состава. Модельные расчёты особенностей локализации следовых количеств катионов бора в структуре кристалла ниобата лития и их влияние на состояние дефектной структуры кристалла также выполнено автором полностью самостоятельно и впервые.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности

Диссертационная работа соответствует пункту № 2 формулы специальности 2.6.7 («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».

Научная информация, представленная в работе, подробно иллюстрирована. Работа написана хорошим языком, представляет собой грамотное научное исследование, производит приятное впечатление. Обзор литературы, методическая глава и главы, в которых представлены результаты оригинальных исследований автора, полностью соответствуют требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям по специальности 2.6.7 – Технология неорганических веществ. Результаты, полученные в диссертации, существенно дополняют имеющиеся в литературе знания об особенностях технологий монокристаллов ниобата лития и его дефектной структуры, а также об оптических процессах, происходящих в кристалле при воздействии на него лазерным излучением. Некоторые результаты диссертационной работы использованы в лаборатории материалов электронной техники ИХТРЭМС КНЦ РАН при отработке промышленных технологий выращивания высокосовершенных монокристаллов ниобата лития с заданными физическими характеристиками.

По результатам выполненных исследований Р.А. Титовым в соавторстве подана заявка на изобретение и опубликовано 23 статьи. Из них 15 статей – в журналах, рекомендованных ВАК РФ для публикации исследований на соискание ученой степени кандидата или доктора наук, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus. За успехи в учебной и научной деятельности Р.А. Титов по итогам 2015/2016 года стал лауреатом премии губернатора Мурманской области. В 2019 году Титову Р.А. была назначена Стипендия Правительства Российской Федерации на 2019/20 учебный год. Цикл научных работ Р.А. Титова «Новый способ повышения стехиометрии нелинейно-оптического кристалла ниобата лития», представленный на конкурс научных работ молодых учёных ФИЦ КНЦ РАН в 2020 году, награждён дипломом 2-ой степени в номинации «Технические науки». Во время обучения в аспирантуре Р.А. Титов был исполнителем в двух грантах РФФИ: № 19-33-90025 «Аспиранты» и № 18-03-00231.

Считаю, что диссертационная работа «Технологические и структурные факторы формирования физических характеристик нелинейно-оптических монокристаллов ниобата лития, легированных цинком и бором» выполнена на высоком научном уровне, является законченным научным исследованием, соответствует требованиям п.9 «Положения о присуждении ученых степеней (Постановление Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 в ред. 01.10.2018 № 1168) соответствует паспорту специальности 2.6.7 – Технология неорганических веществ, а Р.А. Титов заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата технических наук.

Научный руководитель, 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 Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук» (ИХТРЭМС КНЦ РАН), доктор физико-математических наук, профессор Сидоров Николай Васильевич

06.04.2022

Н. Сидоров

184209, г. Апатиты, Мурманская область, Академгородок 26А, ИХТРЭМС КНЦ РАН.
Тел.(81555) 79194. E-mail: n.sidorov@ksc.ru

Подпись доктора физико-математических наук профессора Сидорова Николая Васильевича заверяю.

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



Т.Н. Васильева

Т.Н. Васильева