

ОТЗЫВ

доктора технических наук, профессора Мурашкевич Анны Николаевны на автореферат диссертационной работы Титова Романа Алексеевича «Технологические и структурные факторы формирования физических характеристик нелинейно-оптических монокристаллов ниобата лития, легированных цинком и бором», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.7 – технология неорганических веществ

1. Соответствие диссертации специальности и отрасли науки, по которым она представлена к защите

Диссертационная работа Титова Романа Алексеевича «Технологические и структурные факторы формирования физических характеристик нелинейно-оптических монокристаллов ниобата лития, легированных цинком и бором» посвящена исследованию влияния некоторых технологических, а более основательно, структурных факторов на физические характеристики нелинейно-оптических монокристаллов ниобата лития, легированных цинком и бором. В работе обсуждаются вопросы влияния состава и технологии приготовления шихт для последующего выращивания монокристаллов. Разработан новый способ получения монокристалла ниобата лития, легированного бором, защищенный патентом РФ. Учитывая эти результаты, можно согласиться с отнесением работы специальности 2.6.7 – технология неорганических веществ. Соответствие работы техническим наукам предполагает наличие в работе нормативно-технической документации на всю технологию или ее часть, разработанной с участием соискателя. Возможно, это будет предметом дальнейших разработок по данному объекту.

2. Актуальность темы диссертации

В настоящее время перспективны высокосовершенные монокристаллы ниобата лития (LiNbO_3), обладающие одновременно высокой композиционной однородностью, максимально низкими эффектом фоторефракции и коэрцитивным полем, что делает актуальными разработки технологий получения и исследования особенностей структуры и физических характеристик таких кристаллов. Монокристаллы LiNbO_3 стехиометрического ($\text{Li/Nb}=1$) и близкого к нему составов, а также монокристаллы, сильно легированные «нефоторефрактивными» катионами, имеют существенные преимущества для разработки материалов преобразования оптического излучения по сравнению с конгруэнтным кристаллом ввиду наличия у них гораздо более низкого коэрцитивного поля (≈ 2.3 и ≈ 23 кВ/см, соответственно).

В тоже время до сих пор существуют серьезные и нерешенные 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. Актуальным является выявление концентрационных областей максимального композиционного и структурного упорядочения легированных монокристаллов, а также поиск аль-

тернативных путей создания высокосовершенных монокристаллов высокой композиционной однородности с максимально низкими эффектом фоторефракции и коэрцитивным полем.

В связи с вышеизложенным предмет исследования и решаемые в диссертационной работе задачи представляются весьма актуальными.

3. Степень новизны результатов, полученных в диссертации, и научных положений, выносимых на защиту

Исследованы условия кристаллизации и спектры комбинационного рассеяния света кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (0.02–8.91 мол.% ZnO в расплаве). Установлено, что наиболее благоприятные возможности для выращивания оптически и композиционно однородных сильно легированных кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$, отличающихся низким эффектом фоторефракции, находятся в диапазоне концентраций ZnO в расплаве 4.0–6.76 мол.%. При этом в связи со значительным уменьшением коэффициента распределения $K_{\text{оэф}}$ с увеличением концентрации ZnO в расплаве возможно получение кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$, имеющих существенно разную дефектную структуру, но одинаковую концентрацию цинка. Показано, что с изменением концентрации цинка в кристаллах имеет место скачкообразное изменение порядка чередования основных (Li и Nb), легирующих (Zn) катионов и вакансий, а также скачкообразное анизотропное расширение кислородных октаэдров вдоль полярной оси

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. %).

Установлено, что монокристалл $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$ (1,24 мол. % B_2O_3 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 $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$ (0.55, 0.69 и 0.83 мол. % B_2O_3 в шихте), полученными по технологии прямого твёрдофазного легирования шихты конгруэнтного состава оксидом бора. 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 с кристаллом $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$, и более близким к таковому для кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$.

4. Обоснованность и достоверность выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

Осуществление поставленных целей диссертационной работы реализовано с применением комплекса 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.

Высокая надёжность полученных данных и их непротиворечивость результатам аналогичных исследований других авторов, опубликованных в литературе, обусловлена применением аттестованного современного оборудования для выращивания монокристаллов и их исследования: установки «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 программ обработки экспериментальных данных – LabSpec 5.5, Bomem Grams V. 2.03, Origin 8.1.

Выводы и рекомендации, сформулированные в работе, являются научно-обоснованными и не вызывают сомнений.

5. Теоретическая и практическая значимость работы:

1. Впервые, по спектрам КРС, обнаружены слабовыраженные концентрационные пороги в кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$, полученных по технологии прямого легирования расплава, при 1.39, 3.43 и 5.19 мол. % ZnO в кристалле. Выявленные концентрационные пороги позволяют более точно определить оптимальные концентрационные области легирующих катионов цинка, соответствующие высокой композиционной однородности и наиболее низкому эффекту фоторефракции кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$.

2. Предложен новый способ легирования монокристаллов LiNbO_3 путём внедрения следовых количеств ($\sim 4 \cdot 10^{-4}$ мол. %) бора в тетраэдрические пустоты кристалла. Показано, что способ позволяет получать монокристаллы $\text{LiNbO}_3\text{:B}$, обладающие 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.

3. Показано, что технология использования 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.

6. Опубликованность результатов диссертации в научной печати

Результаты исследований опубликованы в работах [A1-A24]. В изданиях, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, опубликованы работы [A1-A6, A8-A16]. В изданиях, рекомендованных ВАК для публикации основных результатов кандидатских и докторских диссертаций, опубликованы работы [A1, A3-A16]. . Получен патент на изобретение [A24].

7. Соответствие оформления автореферата требованиям ВАК

Автореферат Титова Р. А. оформлен в соответствии с требованиями ВАК Российской Федерации. Автореферат в полной мере отражает содержание диссертации. Представленные в автореферате данные подтверждают выводы, сделанные соискателем в результате выполнения диссертационной работы. Работа представляет собой целостное систематическое исследование, содержит обоснованную постановку задачи, аналитический обзор литературы по теме исследования, полученные новые научные результаты четко сформулированы и строго обоснованы, им дана научная трактовка. Диссертация состоит из следующих основных разделов: перечня сокращений и условных обозначений, введения, общей характеристики работы, четырех глав, заключения, библиографического списка, четырех приложений. Работа изложена на 203 страницах, включая 47 рисунков, 14 таблиц, 270 литературных источников и 4 приложения. Обращает на себя внимание очень большое число литературных источников (270 наименований), использованных при составлении аналитического обзора литературы, обосновании методики эксперимента и обсуждении основных результатов.

8. Соответствие научной квалификации соискателя ученой степени, на которую он претендует

Анализ содержания автореферата диссертации и сделанных в работе выводов, публикаций по теме диссертации, примененных методов исследования свидетельствует о высокой научной квалификации автора работы и ее соответствии требованиям ВАК Российской Федерации, предъявляемым к соискателям ученой степени кандидата технических наук.

Представленная диссертация является цельной завершенной работой по актуальной тематике, имеет научную новизну, практическую значимость. Объем выполненных работ, достоверность сделанных выводов, качество оформления, научная грамотность и стиль изложения, опубликованность результатов в научной печати, свидетельствуют о том, что научная квалификация соискателя Титова Р. В. соответствует ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.7 – технология неорганических веществ.

9. Замечания по автореферату

Ряд положений и выводов, выносимых на защиту, скорее можно отнести к области физического материаловедения, в меньшей степени к технологии неорганических веществ.

10. Заключение

Диссертационная работа «Технологические и структурные факторы формирования физических характеристик нелинейно-оптических монокристаллов ниобата лития, легированных цинком и бором» представляет собой законченную научно-исследовательскую работу, которая по уровню научной новизны и практической значимости полностью соответствует требованиям ВАК РФ, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата технических наук, а ее автор – Титов Роман Алексеевич – заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.7 – техноло-

гия неорганических веществ за новые научно обоснованные результаты, включающие:

– установление наличия слабовыраженных концентрационных порогов в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, полученных по технологии прямого легирования расплава, при 1.39, 3.43 и 5.19 мол. % ZnO в кристалле, что позволяют более точно определить оптимальные концентрационные области легирующих катионов цинка, соответствующие высокой композиционной однородности и наиболее низкому эффекту фоторефракции кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$;

– новый способ легирования монокристаллов LiNbO_3 путём внедрения следовых количеств ($\sim 4 \cdot 10^{-4}$ мол. %) бора в тетраэдрические пустоты кристалла, позволяющий получать монокристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{B}$, обладающие 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,

что углубляет теоретические представления о влиянии технологических и структурных факторов на физические характеристики нелинейно-оптических монокристаллов ниобата лития, легированных цинком и бором, и вносит научный и практический вклад в разработку технологии выращивания монокристаллов этого востребованного практикой соединения.

Мурашкевич Анна Николаевна,
доктор техн. наук, профессор
профессор кафедры химии, технологии
электрохимических производств и материалов
электронной техники УО «Белорусский
государственный технологический
университет»
220050? г. Минск, ул. Свердлова, 13а
man@belstu.by
тел. +375 (29 335 69 56)

Я, Мурашкевич Анна Николаевна, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

1.02.2023

А.Н. Мурашкевич



Подпись: *Мурашкевич А.Н.*
Свидетельствую:
Начальник отдела
кадров БГТУ
«01» 02 2023 г.