

ОТЗЫВ
официального оппонента на диссертацию
на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук
Смирнова Максима Владимировича
на тему: «Структурные дефекты и рекомбинационные процессы в
монокристаллах и керамических твердых растворах
LiNbO₃:Me (Me – Nb, Zn, Mg) и ANbO₄ (A – Gd, Y)»
по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния

Актуальность темы. Для разработки высокосовершенных оптических материалов актуальны исследования взаимосвязи между особенностями дефектной структуры, полученных по разным технологиям, монокристаллов LiNbO₃, керамик LiNbO₃ и ANbO₄ различного состава и их фоторефрактивными и люминесцентными свойствами, а также выявление механизмов свечения кристаллов и керамик, обусловленных дефектами различного типа. Понимание фоторефракции в исследуемых кристаллах LiNbO₃ с позиции излучательных/безызлучательных процессов оптически активных дефектов позволит установить составы кристаллов с оптимальными физическими характеристиками для их применения в фотонных устройствах.

В связи с этим, исследования Смирнова М.В. в диссертационной работе **являются актуальными** и имеют высокий потенциал прикладного применения в части отработки промышленной технологии получения монокристаллов ниобата лития, а также ниобий-содержащих керамических твердых растворов.

Научная новизна и практическая значимость исследований. В диссертационном исследовании Смирнова М.В. представлены результаты, обладающие научной новизной в установлении закономерностей изменения механизмов излучательной рекомбинации дефектных центров в видимой и ближней инфракрасной области спектра в матрице монокристаллов LiNbO₃стех, LiNbO₃стех(6,0 мас.% K₂O), LiNbO₃конг, LiNbO₃:Zn(0,04-5,19 мол.% ZnO), LiNbO₃:Mg(0,19-5,29 мол.% MgO) и в керамиках LiNbO₃, ANbO₄ (A – Gd, Y), номинально чистых и активированных ионами Eu³⁺ с концентрациями 0,01;

0,20 и 0,40 мол.% Eu_2O_3 , в зависимости от состава, температуры и технологии получения.

В результатах, имеющих практическую значимость, хочется отметить разработанный автором подход с использованием метода фотолюминесценции, как аналитического метода для определения наличия неконтролируемых количеств оптических центров, а также применение результатов исследований для отработки промышленных технологий получения высокосовершенных монокристаллических и керамических образцов в лаборатории материалов электронной техники ИХТРЭМС КНЦ РАН.

Обоснованность и достоверность научных положений и выводов.

Обоснованность и достоверность полученных результатов обеспечена использованием запатентованных технологий синтеза шихты и выращивания монокристаллов, разработанных авторским коллективом лаборатории материалов электронной техники ИХТРЭМС КНЦ РАН; применением аттестованного современного научно-исследовательского оборудования, а также использованием высокоточных лицензионных программ для обработки экспериментальных данных.

Диссертационное исследование выполнялось в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (тема № 0226-2018-0004, рег.номер АААА-А18-118022190125-2) и при финансовой поддержке гранта РФФИ («Аспиранты» № 20-33-90078, 2020-2022 гг.). Результаты диссертационного исследования докладывались и обсуждались на многочисленных конференциях и семинарах, опубликованы в 16 научных работах, 11 из которых опубликованы в рецензируемых журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, 5 статей – в сборниках трудов (РИНЦ).

Рекомендации по использованию результатов диссертации.

Результаты диссертационной работы представляют интерес для научно-образовательных центров, специализирующихся на получении компонентов фотоники и оптоэлектроники, а также учреждений РАН и предприятий,

ведущих деятельность по разработке и созданию приборов фотоники и оптоэлектроники.

Краткая характеристика основного содержания диссертации.

Диссертация Смирнова М.В. состоит из введения, четырех глав, заключения, списка сокращений и обозначений, списка цитируемой литературы. Общий объем диссертационной работы составляет 168 страниц, включая 40 рисунков, 16 таблиц и 235 источников литературы.

Во введении обосновывается актуальность диссертационного исследования, формулируется цель и основные задачи работы. Представлено описание предлагаемого автором подхода к решению поставленных задач, характеризуется степень новизны полученных результатов и их апробация.

В первой главе проведен подробный обзор работ, посвященных анализу фазовых диаграмм двойных и тройных систем $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Li}_2\text{O}$ и $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Li}_2\text{O-MeO}$ ($\text{MeO-K}_2\text{O}$, ZnO , MgO), а также анализу особенностей дефектной структуры монокристаллов LiNbO_3 , номинально чистых и легированных Zn и Mg в широком диапазоне концентраций, включающем концентрационные пороги. Проанализированы существующие вакансионные сплит-модели описания дефектной структуры кристаллов LiNbO_3 различного состава, а также влияние точечных и комплексных дефектов различного типа на рекомбинационные процессы и эффект фотореракции. Рассмотрены основные механизмы и модели возникновения эффекта фоторефракции в кристаллах ниобата лития разного состава, а также влияние собственных и примесных дефектов на фоторефракцию кристаллов.

Во второй главе описаны особенности технологии получения шихты, монокристаллов и керамик $\text{LiNbO}_3:\text{Me}$ ($\text{Me} - \text{Nb}$, Zn , Mg) и ANbO_4 ($\text{A} - \text{Gd}$, Y), исследованных в работе, а также методы и инструментарий исследования образцов в области собственного поглощения и их люминесцентных свойств. Представлен анализ экспериментальных данных по фотолюминесценции исследуемых образцов, рассчитана энергия активации тушения фотолюминесценции исследуемых образцов согласно теории Мотта.

Третья глава посвящена исследованию влияния структурных дефектов на край собственного поглощения и характеристики запрещенной зоны номинально чистых монокристаллов LiNbO_3 _{стех}, LiNbO_3 _{стех} (6,0 мас.% K_2O) и LiNbO_3 _{конг}. Рассмотрено влияние дефектов на излучательные релаксационные процессы, происходящие на поверхности и в «объеме» номинально чистых кристаллов, и температурное тушение фотолюминесценции. Выявлены и интерпретированы особенности рекомбинационных процессов в керамиках LiNbO_3 и ANbO_4 (A – Gd, Y), полученных по разным технологиям. Проведено сравнение результатов, полученных для керамик, с результатами для номинально чистых монокристаллов.

В четвертой главе представлен анализ структурных дефектов в серии кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (0,04-5,19 мол.% ZnO) и $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (0,19-5,29 мол.% MgO) и исследовано их влияние на особенности края собственного поглощения, зонных характеристик, фотолюминесценции и температурное тушение люминесценции в оптической области спектра. В работе представлены результаты, которые показывают, что изменение спектра поглощения и края фундаментального поглощения кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (1,42-5,19 мол.% ZnO) в зависимости от концентрации легирующей примеси носит пороговый характер. Показано и объяснено, что при концентрациях $\text{ZnO} > 1,42$ мол.% спектры поглощения кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ скачком смещаются в сторону коротких длин волн. В работе сделан вывод о том, что кристалл $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (1,42 мол.% ZnO) обладает более высокой оптической и композиционной неоднородностью по сравнению с кристаллом LiNbO_3 _{конг} и сильно легированными кристаллами $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (4,50-5,19 мол.% ZnO).

Изучены процессы фотолюминесценции исследуемых образцов с поверхности и «объема». Представлена интерпретация возможных релаксационных каналов с учетом процессов электронно-дырочной рекомбинации, формирования поляронов малого радиуса Nb_{Li} и Nb_{Nb} , и биполяронов $\text{Nb}_{\text{Li}} - \text{Nb}_{\text{Nb}}$.

Диссертационная работа Смирнова М.В. является законченным исследованием, в котором представлены актуальные научные решения в области кристаллических неорганических веществ с целью разработки физических основ промышленных технологий монокристаллических оптических материалов на основе монокристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Me}$ (Me – Nb, Zn, Mg) с низким эффектом фоторефракции для преобразования лазерного излучения и керамических люминесцентных материалов на основе соединений ANbO_4 (A – Gd, Y).

Однако к работе имеются следующие **замечания**:

1. В диссертационном исследовании представлены результаты анализа экспериментальных данных по фотолюминесценции образцов, путем разложения полезного люминесцентного сигнала на совокупность невзаимосвязанных компонентов гауссовой формы. Однако в работе нет пояснений того, на чем основан выбор количества компонентов в теоретическом спектре (глава 2, п.2.7; глава 3, п. 3.2.1 (рис. 3.3); п.3.2.2 (рис. 3.4, рис. 3.7)).
2. Для определения края фундаментального поглощения кристаллов ниобата лития $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$, $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ (6,0 мас.% K_2O) и $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ в работе приводятся результаты аппроксимации линейной УФ части спектров поглощения исследуемых образцов (стр. 63, рис. 3.1 а). В таблице 3.1 (стр.64) представлены результаты данной аппроксимации (столбец 2 « $\lambda_{\text{погл}}$ »), которые не совпадают с данными рисунка 3.1 (а).
3. При определении энергии Урбаха и ширины запрещенной зоны в уравнениях, представленных в диссертации, фигурируют некоторые константы. Так, например, для расчета энергии Урбаха (уравнение 5) на стр. 57 фигурирует константа α_0 , а при определении ширины запрещенной зоны по методике Тауца (уравнение 6) на стр.57 в него входит константа А. Численные значения параметров и степень их влияния на результат аппроксимации экспериментальных данных в работе не раскрыты.

4. Результаты экспериментальных спектрально-кинетических, люминесцентных исследований образцов и их теоретические аппроксимации представлены без погрешностей и доверительных интервалов, что затрудняет понимание достоверности результатов.
5. В работе на стр. 96 делается вывод о том, что в керамике $Gd_{1-x}NbO_4:Eu_x$ ($x=0,01; 0,20; 0,40$ мол.%) центры NbO_4 выступают в роли сенсibilизатора, и энергия возбуждения, поглощенная матрицей керамики $GdNbO_4$, передается ионам Eu^{3+} с последующей эмиссией в видимой области спектра. Вывод сделан на основании результатов, представленных на рис. 3.14, однако в работе не приведены исследования безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения.
6. В работе есть незначительное количество опечаток. Так, на стр. 16, 29, 42, 55.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования Смирнова М.В. «Структурные дефекты и рекомбинационные процессы в монокристаллах и керамических твердых растворах $LiNbO_3:Me$ ($Me - Nb, Zn, Mg$) и $ANbO_4$ ($A - Gd, Y$)». Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.3.8 Физика конденсированного состояния (по физико-математическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова. Диссертация оформлена согласно требованиям Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель Смирнов Максим Владимирович заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 Физика конденсированного состояния.

Официальный оппонент:

доктор физико-математических наук,
профессор кафедры оптоэлектроники
физико-технического факультета
ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет»

Строганова Елена Валерьевна

Контактные данные:

тел.: , e-mail: stroganova@kubsu.ru
Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация:
01.04.05 – Оптика

Адрес места работы:

350040, РФ, г. Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149,
ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», физико-технический
факультет
Тел.: 88612199565; e-mail: stroganova@kubsu.ru