

Заключение диссертационного совета МГУ.013.3

по диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Решение диссертационного совета от «8» июня 2023 г. № 9

О присуждении Смирнову Максиму Владимировичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата физико-математических наук.

Диссертация «Структурные дефекты и рекомбинационные процессы в монокристаллических и керамических твёрдых растворах $\text{LiNbO}_3:\text{Me}$ (Me – Nb, Zn, Mg) и ANbO_4 (A – Gd, Y)» по специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния принята к защите диссертационным советом МГУ.013.3 13 апреля 2023 г., протокол № 5.

Соискатель Смирнов Максим Владимирович, 1994 года рождения, в 2018 году окончил магистратуру физико-технического института Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Петрозаводский государственный университет», в 2022 году окончил аспирантуру Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федеральный исследовательский центр «Кольский научный центр Российской академии наук».

Соискатель работает в должности инженера-исследователя сектора колебательной спектроскопии и структурных исследований лаборатории материалов электронной техники Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук.

Диссертация выполнена в лаборатории материалов электронной техники Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук.

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 Кольского научного центра Российской академии наук.

Официальные оппоненты:

Строганова Елена Валерьевна, доктор физико-математических наук, доцент, профессор кафедры оптоэлектроники, декан физико-технического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кубанский государственный университет»,

Чернега Николай Владимирович, доктор физико-математических наук, доцент, высококвалифицированный ведущий научный сотрудник Лаборатории когерентной оптики Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН,

Авдюхина Валентина Михайловна, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики твёрдого тела физического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова» дали положительные отзывы на диссертацию.

Соискатель имеет 36 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации 16 работ, из них 11 статей, опубликованных, в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния.

Перечень статей, опубликованных в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus и RSCI:

1. Smirnov M. Features of the defect structure and luminescence of nominally pure lithium niobate crystals produced using different technologies / Smirnov M., Manukovskaya D., Sidorov N., Palatnikov M. // *Materials*. – 2023. – V. 16, no. 1. – P. 255–277. IF=3.748 (WoS) (вклад 0.30)

2. Смирнов М.В. Люминесцентные свойства нестехиометрических кристаллов ниобата лития различного состава и генезиса (обзор) / Смирнов М.В., Сидоров Н.В., Палатников М.Н. // *Оптика и спектроскопия*. – 2022. – Т. 130, № 1. – С. 171–183.

Smirnov M.V. Luminescence properties of non-stoichiometric lithium niobate crystals of various composition and genesis (review) / Smirnov M.V., Sidorov N.V., Palatnikov M.N. // *Optics and Spectroscopy*. – 2022. – V. 130, no. 1. – P. 160–172. IF=0.740 (WoS) (вклад 0.40)

3. Smirnov M.V. Optimization of obtaining of translucent luminescent ceramics $YNbO_4$ by uniaxial hot pressing from crystal powders synthesized by sol-gel / Palatnikov M.N., Shcherbina O.B., Smirnov M.V., Andryushin K.P., Shilkina L.A., Reznichenko L.A., Efremov V.V., Masloboeva S.M. // *Optical Materials*. – 2022. – V. 129. – Art. 112541(1–6). IF=3.754 (WoS) (вклад 0.10)

4. Смирнов М.В. Структурные дефекты и фотолюминесценция в легированных цинком кристаллах ниобата лития / Сидоров Н.В., Теплякова Н.А., Смирнов М.В., Палатников М.Н. // *Неорганические материалы*. – 2021. – Т. 57, № 10. – С. 1087–1093.

Smirnov M.V. Structural defects and photoluminescence in zinc-doped lithium niobate crystals / Sidorov N.V., Teplyakova N.A., Smirnov M.V., Palatnikov M.N. // *Inorganic Materials*. – 2021. – V. 57, no. 10. – P. 1028–1034. IF=0.907 (WoS) (вклад 0.30)

5. Смирнов М.В. Дефекты и некоторые физические свойства номинально чистых и легированных цинком кристаллов ниобата лития / Теплякова Н.А., Смирнов М.В., Сидоров Н.В., Палатников М.Н. // *Физика твердого тела*. – 2021. – Т. 63, № 8. – С. 1132–1140.

Smirnov M.V. Defects and some physical properties of nominally pure and zinc-doped lithium niobate crystals / Teplyakova N.A., Smirnov M.V., Sidorov N.V., Palatnikov M.N. // *Physics of the Solid State*. – 2021. – V. 63, no. 8. – P. 1317–1325. IF=0.848 (WoS) (вклад 0.30)

6. Смирнов М.В. Особенности фотолюминесценции в кристаллах ниобата лития, легированных цинком в широком диапазоне концентраций / Сидоров Н.В., Смирнов М.В., Палатников М.Н., Пикулев В.Б. // Оптика и спектроскопия. – 2021. – Т. 129, № 5. – С. 634–641.

Smirnov M.V. Particular features of photoluminescence in zinc-doped lithium niobate crystals in a wide concentration range / Sidorov N.V., Smirnov M.V., Palatnikov M.N., Pikulev V.B. // Optics and Spectroscopy. – 2021. – V. 129, no. 6. – P. 692–699. IF=0.740 (WoS) (вклад 0.35)

7. Smirnov M.V. Structure and properties of luminescence ceramics $GdNbO_4$ obtained by usual technology and by hot pressing / Shcherbina O.B., Smirnov M.V., Masloboeva S.M., Andryushin K.P., Efremov V.V., Palatnikov M.N. // Optik. – 2021. – V. 245. – Art. 167683(1–8). IF=2.840 (WoS) (вклад 0.10)

8. Смирнов М.В. Фотолюминесценция номинально чистых монокристаллов ниобата лития, полученных по разным технологиям / Сидоров Н.В., Смирнов М.В., Палатников М.Н. // Журнал прикладной спектроскопии. – 2020. – Т. 87, № 2. – С. 194–200.

Smirnov M.V. Photoluminescence of nominally pure lithium niobate crystals produced by various technologies / Sidorov N.V., Smirnov M.V., Palatnikov M.N. // Journal of Applied Spectroscopy. – 2020. – V. 87, no. 2. – P. 212–217. IF=0.816 (WoS) (вклад 0.40)

9. Смирнов М.В. Фотолюминесценция и особенности дефектной структуры конгруэнтных и близких к стехиометрическому составу кристаллов ниобата лития, полученных по разным технологиям / Сидоров Н.В., Теплякова Н.А., Палатников М.Н. // Оптика и спектроскопия. – 2020. – Т. 128, № 5. – С. 643–649.

Smirnov M.V. Photoluminescence and particular features of the defect structure of congruent and near-stoichiometric lithium niobate crystals obtained using different technologies / Sidorov N.V., Smirnov M.V., Teplyakova N.A., Palatnikov M.N. // Optics and Spectroscopy. – 2020. – V. 128, no. 5. – P. 635–641. IF=0.740 (WoS) (вклад 0.30)

10. Смирнов М.В. Люминесценция кристаллов $LiNbO_3:Zn$ (0.03-5.50 мол. % ZnO) различного генезиса / Сидоров Н.В., Смирнов М.В., Палатников М.Н. // Неорганические материалы. – 2020. – Т. 56, № 6. – С. 638–644.

Smirnov M.V. Luminescence of $LiNbO_3:Zn$ (0.03-5.50 mol. % ZnO) crystals of different origins / Sidorov N.V., Smirnov M.V., Palatnikov M.N. // Inorganic Materials. – 2020. – V. 56, no. 6. – P. 605–611. IF=0.907 (WoS) (вклад 0.40)

11. Smirnov M. Photoluminescence and features of the defective structure of nominally pure lithium niobate crystals / Smirnov M., Sidorov N., Teplyakova N., Palatnikov M., Syuy A. // Solid State Phenomena. – 2020. – V. 312. – P. 121–127. IF=0.23 (Scopus) (вклад 0.25)

На автореферат поступило 7 дополнительных отзывов, все положительные.

Выбор официальных оппонентов обосновывался их профессиональной квалификацией по объектам и методам исследования, наличием публикаций в области физики конденсированного состояния по теме диссертации или близких к теме диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что представленная диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований, получены научные результаты и решены научные задачи, имеющие значение для развития науки в области физики конденсированного состояния.

Наиболее значимые результаты работы:

1. Показано, что кристалл LiNbO_3 _{стех}(6.0 мас. % K_2O) имеет наименьшие значения края собственного поглощения и энергии Урбаха относительно кристаллов LiNbO_3 _{конг} и LiNbO_3 _{стех}. В кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ (4.50÷5.19 мол. % ZnO) коротковолновое смещение края собственного поглощения происходит за счёт образования цинком мелких донорных уровней энергии в запрещённой зоне кристалла.

2. Установлено, что фотолюминесценцию кристалла ниобата лития можно классифицировать на поверхностную и «объёмную». Первая обусловлена поверхностными макродефектами и слабо зависит от предыстории кристалла, вторая – собственными и примесными дефектами решетки кристалла LiNbO_3 .

3. Интенсивность фотолюминесценции в видимой области с «объёма» кристалла увеличивается в ряду кристаллов LiNbO_3 _{стех}, LiNbO_3 _{стех}(6.0 мас. % K_2O) и LiNbO_3 _{конг} за счёт увеличения концентрации точечных дефектов Nb_{Li} , являющихся глубокими электронными ловушками. Кристалл LiNbO_3 _{стех} обладает наименьшей излучательной рекомбинацией в ближней ИК области относительно других кристаллов.

4. Выявлено, что керамики ANbO_4 (A – Gd, Y), полученные по традиционной керамической технологии, отличаются меньшей концентрацией дефектных центров свечения относительно горячепрессованных керамик. Вакуумный отжиг керамик GdNbO_4 вне зависимости от технологии их получения приводит к тушению фотолюминесценции. Концентрационное тушение люминесценции в керамике $\text{Gd}_{1-x}\text{NbO}_4\text{:Eu}_x$ наблюдается при $\text{Eu}>0.2$ мол. %.

5. Обнаружено, что в кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ (0.04÷5.19 мол. % ZnO) и $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ (0.19÷5.29 мол. % MgO) концентрационное изменение фотолюминесценции носит пороговый (скачкообразный) характер: при концентрации $\text{ZnO}\leq 2.01$ мол. % и $\text{MgO}\leq 3.03$ мол. % происходит уменьшение интенсивности биполярной люминесценции за счёт вытеснения атомов Nb из литиевых позиций атомами Zn/Mg; при концентрации $\text{ZnO}\geq 4.46$ мол. % и $\text{MgO}\geq 5.23$ мол. % наблюдается максимум свечения при 2.45÷2.49 эВ за счёт образования центра свечения $\text{Nb}_{\text{Nb}}\text{O-Me}_{\text{Li}}$ (Me – Zn, Mg). Установлено, что изменение интенсивности

фотолюминесценции в ближней ИК области коррелирует с изменением концентрации дефектов Nb_{Li} , V_{Li} и OH^- групп в кристаллах $LiNbO_3:Zn$ и $LiNbO_3:Mg$.

6. Для всех исследованных кристаллов $LiNbO_3$ наблюдается моноэкспоненциальное температурное тушение фотолюминесценции в оптической области спектра. Кристаллы $LiNbO_{3стех}$ и $LiNbO_{3стех}(6.0 \text{ мас. \% } K_2O)$ имеют наибольшие значения энергии активации и, как следствие, более «жесткий» анионный каркас решетки относительно других кристаллов.

Результаты работы углубляют и конкретизируют имеющиеся в литературе знания о состоянии дефектной и электронной структуры кристаллов и керамик $LiNbO_3:Me$ ($Me - Nb, Zn, Mg$) и $ANbO_4$ ($A - Gd, Y$) и о механизмах люминесценции, вносят весомый вклад в создание физических основ промышленных технологий получения монокристаллов и керамик $LiNbO_3:Me$. Метод фотолюминесценции может быть рекомендован для определения связанного водорода в структуре кристалла $LiNbO_3$, что важно при создании протонообменных слоёв в волноводных устройствах на основе $LiNbO_3$.

Диссертация представляет собой самостоятельное законченное исследование, обладающее внутренним единством. Положения, выносимые на защиту, содержат новые научные результаты и свидетельствуют о личном вкладе автора в науку:

1. В кристаллах $LiNbO_3$ фотолюминесценция, возбуждаемая на поверхностных макродефектах, обусловлена электронно-дырочной парой $Nb_{Nb}-O$ в искаженном кислородном октаэдре O_6 и слабо зависит от предыстории кристалла. Фотолюминесценция от «объёма» кристалла распределена в оптическом диапазоне длин волн и обусловлена точечными и комплексными дефектами кристаллической решётки ниобата лития. Кристалл $LiNbO_{3стех}$, относительно кристаллов $LiNbO_{3конг}$ и $LiNbO_{3стех}(6.0 \text{ мас. \% } K_2O)$, показывает наименьшую излучательную рекомбинацию на дефектных центрах в оптической области. Фотолюминесценция кристаллов соответствует таковой для керамики $LiNbO_3$. Отожжённая керамика ABO_4 ($A - Gd, Y$) показывает наилучшие фотолюминесцентные свойства относительно горячепрессованной. Концентрационное тушение люминесценции в керамике $Gd_{1-x}NbO_4:Eu_x$ наблюдается при $Eu > 0.2 \text{ мол. \%}$.

2. Концентрационное поведение края собственного поглощения и интенсивность фотолюминесценции в кристаллах $LiNbO_3:Zn$ ($0.04 \div 5.19 \text{ мол. \% } ZnO$) носят пороговый (скачкообразный) характер. Кристалл $LiNbO_3:Zn$ ($1.42 \text{ мол. \% } ZnO$) показывает наибольшую оптическую и композиционную неоднородность среди кристаллов $LiNbO_3:Zn$. Смещение края собственного поглощения в сильнолегированных кристаллах $LiNbO_3:Zn$ обусловлено образованием дефектами Zn_{Li} мелких донорных уровней энергии в запрещенной зоне кристалла. Пороговые значения, при которых меняется система центров свечения в кристаллах $LiNbO_3:Zn$ и $LiNbO_3:Mg$, составляют $2.01 \text{ мол. \% } ZnO$ и $3.03 \text{ мол. \% } MgO$ в кристалле.

3. Температурное тушение фотолюминесценции во всех исследованных монокристаллах LiNbO_3 имеет моноэкспоненциальную зависимость и описывается в рамках соотношения Мотта. Тушение люминесценции от биполярной пары $\text{Nb}_{\text{Li}}\text{-Nb}_{\text{Nb}}$ обусловлено уменьшением перекрывания d-d-орбиталей в исследуемых кристаллах вследствие роста амплитуды тепловых колебаний решетки. При этом кристаллы $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ и $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}(6.0 \text{ мас. \% K}_2\text{O})$ имеют более «жесткий» анионный каркас решетки, чем кристаллы $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$, $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ и $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$.

На заседании 08.06.2023 г. диссертационный совет принял решение присудить Смирнову Максиму Владимировичу ученую степень кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 14 человек, из них 3 доктора наук по специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния, участвовавших в заседании, из 19 человек, входящих в состав совета, проголосовали: «за» – 14, «против» – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель
диссертационного совета МГУ.013.3
доктор физико-математических наук,
профессор, академик РАН

А.Р. Хохлов

Ученый секретарь
диссертационного совета МГУ.013.3
кандидат физико-математических наук, доцент

И.А. Малышкина

8 июня 2023 г.

Подписи А.Р. Хохлова и И.А. Малышкиной удостоверяю,
Учёный секретарь физического факультета МГУ,
профессор

В.А. Караваев