

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Кадетовой Александры Владимировны

на тему: «Дефекты структуры и нелинейно-оптические свойства легированных кристаллов ниобата лития»

по специальности 1.3.8 – физика конденсированного состояния.

Ниобат лития LiNbO_3 обладает рядом уникальных свойств, обеспечивающих широкое применение его кристаллов в разнообразных областях, таких как оптика, акустика, лазерная техника и др. В этой связи экспериментальные и теоретические исследования влияния легирующих примесей на изменение, усиление и подавление эксплуатационных характеристик LiNbO_3 является весьма *актуальной* задачей физики конденсированного состояния.

Работа обладает несомненной *научной новизной*, которая заключается в установлении моделей распределения собственных и примесных дефектов в структуре LiNbO_3 , определении структурной обусловленности пороговых эффектов, при которых происходит существенные изменения эксплуатационных характеристик кристаллов. Полученные автором результаты носят весьма фундаментальный характер, а *практическая значимость* рецензируемой диссертационной работы заключается в возможности использования материалов автора при совершенствовании технологий легирования кристаллов ниобата лития для повышения их оптической стойкости и для создания более эффективных устройств генерации и преобразования лазерного излучения.

Диссертация Кадетовой Александры Владимировны написана грамотным научным языком, изложена на 162 страницах машинописного текста, включает в себя 71 рисунок и 38 таблиц. Список цитируемых источников состоит из 128 наименований. Основные результаты работы изложены в 14-ти статьях в рецензируемых изданиях, входящие в базы

данных Web of Science и ВАК. Результаты работы докладывались на 16-ти российских и международных научных конференциях и семинарах.

Личный вклад соискателя в диссертационную работу заключался в проведении рентгенографических экспериментов, обработке рентгенограмм, полнопрофильном анализе спектров, получении экспериментальных данных по оптической спектроскопии, спектроскопии КРС, ФИРС, лазерной коноскопии и их сопоставлении с рентгеновскими данными, составлении алгоритма расчета и определении нелинейно-оптических коэффициентов исследуемых кристаллов ниобата лития.

На защиту автор выносит четыре защищаемых положения. Замечу, что с точки зрения оппонента защищаемые положения 1 и 4 сформулированы не совсем удачно: термин «ильменитоподобное чередование» вводится автором без всяких предварительных объяснений (и с точки зрения оппонента весьма спорен; см. ниже), а гексагональный индекс плоскости (hki) записан вообще неверно. Положение 4 следовало бы объединить в одно предложение, убрав слово «следовательно».

По структуре работа включает в себя введение, пять глав, заключение, список литературы и два приложения. **Первая глава** является литературным обзором. Рассматривая его в целом, можно отметить значительную работу, проведенную автором, по систематизации современного обширного материала о структуре и свойствах кристаллов ниобата лития и их изменении при различных физико-химических воздействиях, включая легирование различными примесными ионами. К этой главе у оппонента имеется ряд вопросов и замечаний.

Так, некоторую досаду вызвало обилие досадных неточностей при описании кристаллических структур, приведенных автором на страницах 11-13. Так, автор утверждает, что элементами симметрии группы $R3c$ являются ось третьего порядка и три плоскости скользящего отражения. Однако, помимо перечисленных в международном символе элементов симметрии в этой группе содержится еще большое число осей и плоскостей ($3_1, 3_2, n$), появляющихся в результате взаимодействия порождающих элементов с R

трансляцией, что можно посмотреть на графике этой пространственной группы.

Не очень понятно, что автор называет ильменитом и ильменитовым мотивом – ведь структура FeTiO_3 как раз и характеризуется послойным заполнением $2/3$ октаэдрических пустот плотнейшей упаковки кислородов с мотивом вдоль оси c $\text{Fe-Ti-}\square\text{-Fe-Ti-}\square$. Как можно вообще сравнивать этот мотив с перовскитовым? Ведь корундовый (ильменитовый) мотив предполагает реберное и гранное сочленение катионных октаэдров между собой, тогда как в перовските октаэдры соединяются исключительно вершинами, следовательно у этих двух структурных типов совершенно разная топология. Вообще, следует обратить внимание, что в последние годы по термином «перовскит» часто описывают многочисленные кристаллические структуры, строго говоря, не относящиеся к этому структурному типу (иногда от слова «совсем»). Ведь даже при сохранении трехмерного каркаса из вершинно-связанных октаэдров соединение может относиться к типу GdFeO_3 с координационными числами 8 и 6, а не 12 и 6 как у перовскита. Отметим также, что в «идеальной перовскитовой структуре» не может быть никаких «столбцов, параллельных оси Z », как утверждает автор на странице 12.

Также непонятно, на каком основании автор утверждает, что связи Nb-O длиной $1,89 \text{ \AA}$ «ковалентные»? Степень ионности этой связи можно оценить по многочисленным эмпирическим формулам на основании существенной разности электроотрицательностей этих двух элементов. Утверждение, что ион Nb в октаэдре размещается «жестко», а Li «свободно» также не соответствует действительности и опровергается самим автором буквально через несколько строк при анализе длинных и коротких расстояний в октаэдрах (рис. 2). Так разница в коротких ($1,889 \text{ \AA}$) и длинных ($2,112 \text{ \AA}$) связях Nb-O составляет 12%, а в литиевом октаэдре ($2,239$ и $2,068 \text{ \AA}$) – всего 8%. Какой же из ионов более подвижен?

Из замечаний редакционного характера отмечу представление графического материала в этой главе. Некоторое недоумение вызвало у оппонента практически повсеместное присутствие англоязычных подписей в

значительной части рисунков (7, 9-16, а также 58-60 в главе 5), представленных автором. Несмотря на то, они чаще всего корректно заимствованы из первоисточников, их адаптация на официальный язык диссертационного исследования с одновременным улучшением качества с точки зрения оппонента не потребовала бы от автора значительных усилий.

Также необходимо отметить неверное использование автором термина «решетка» вместо структуры (см. стр. 20, 27, 30 и далее в последующих главах). Решетка – это элемент симметрии первого рода, осуществляющий параллельный перенос; их всего 14. Поэтому вкладывать в этот термин конкретное химическое наполнение трехмерного пространства неверно принципиально.

Глава 2 посвящена описанию методик синтеза образцов и методов исследования, используемых автором для получения фактического материала работы. К этой главе у оппонента замечаний нет.

Глава 3 содержит анализ изменений дифракционных картин кристаллов ниобата лития различного состава и проанализированы причины возникновения на них дополнительных отражений. К этой главе имеется некоторое количество замечаний, в основном, редакционного характера. Так, в таблице 9 нет никакого объяснения символов, представленных в столбце 12. На рисунке 32а изображена последовательность заполнения октаэдров, которую автор называет «нормальной» (Li-Nb-□-), а не «ильменитовой» (Li-□-Li-Nb-), хотя утверждает обратное. Также отмечу уже упоминавшуюся небрежность при написании гексагональных символов отражений и плоскостей – в гексагональной сингонии индексы содержат четыре символа, а не три.

В главах 4 и 5 приведены исследования кристаллов ниобата лития легированных цинком и редкоземельными элементами. В них достаточно убедительно обосновываются основные положения, выносимые автором на защиту. Анализ представленного в этих главах материала позволяет считать **защищаемые автором положения доказанными**. Из замечаний к этим главам отмечу лишь одно. Автор постоянно связывает искажение октаэдров лишь с разницей коротких и длинных расстояний металл-кислород. С точки зрения оппонента это в корне неверно. С одной стороны, октаэдр может

оставаться идеальным с геометрической точки зрения и при выходе центрального катиона из центра масс полиэдра, а с другой стороны искажение может определяться еще и дисперсией углов (англ. – «angle variance»), которую автор, к сожалению, никак не принимает во внимание. Эта цифровая характеристика искажения может быть легко рассчитана для конкретных октаэдров с помощью широко известных формул.

В качестве итога проведенного анализа диссертационной работы «Дефекты структуры и нелинейно-оптические свойства легированных кристаллов ниобата лития» Кадетовой Александры Владимировны можно сказать следующее. Автор представил законченное научно-квалификационное исследование, в котором успешно решена важная задача: определение наиболее оптимальных концентраций и пороговых значений примесных компонентов в кристаллах ниобата лития, что позволяет использовать полученные автором результаты при совершенствовании технологий легирования этих кристаллов, в том числе для создания более эффективных устройств для генерации и преобразования лазерного излучения.

Сделанные оппонентом замечания не изменяют общую весьма положительную оценку рецензируемой работы; они носят в большей степени рекомендательный характер.

Содержание диссертационной работы полностью отражено в автореферате и соответствует 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; она оформлена согласно требованиям Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук МГУ имени М.В. Ломоносова. Таким образом, диссертация Кадетовой А.В. отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом к работам подобного рода, а автор диссертации - Кадетова

Александра Владимировна заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – физика конденсированного состояния.

Официальный оппонент

Еремин Николай Николаевич, член-корреспондент РАН, доктор химических наук, заведующий кафедрой кристаллографии и кристаллохимии, и.о. декана геологического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

«22» мая 2023 г.

Контактные данные:

Адрес: 119991, Российская Федерация, Москва, Ленинские горы, д. 1, оф.523.

Телефон: +7(495) 939-2970; e-mail: neremin@geol.msu.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена докторская диссертация: 25.00.05 – «Минералогия, кристаллография» (химические науки)

Подпись Еремина Николая Николаевича заверяю: