

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Смирнова Максима Владимировича на тему:

«Структурные дефекты и рекомбинационные процессы в монокристаллических и керамических твердых растворах $\text{LiNbO}_3:\text{Me}$ ($\text{Me} - \text{Nb, Zn, Mg}$) и ANbO_4 ($\text{A} - \text{Gd, Y}$)», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – «Физика конденсированного состояния»

Монокристаллы ниобата лития и керамики ниобатов щелочных и редкоземельных элементов с заданными люминесцентными свойствами обладают рядом уникальных физических характеристик. В настоящее время они являются одними из наиболее важных функциональных материалов, которые широко применяются в телекоммуникационном оборудовании, интегральной оптике и лазерной технике.

Диссертационная работа Смирнова М.В. посвящена исследованию роли структурных дефектов в формировании фотолюминесцентных свойств монокристаллов и керамик ниобатов щелочных и редкоземельных элементов различного состава, установлению влияния стехиометрии, технологии получения, типа и концентрации легирующей примеси на фотолюминесцентные свойства исследуемых образцов, что является важной и актуальной задачей физики конденсированного состояния вещества.

Научная новизна работы М.В. Смирнова заключается в комплексном исследовании собственной люминесценции и края собственного поглощения монокристаллических и керамических образцов ниобата лития относительно изменения их стехиометрии, технологии получения, типа и концентрации легирующей примеси.

Диссертация состоит из введения, 4-х глав, заключения и списка цитируемой литературы. Общий объем диссертационной работы составляет 168 страниц, включая 40 рисунков, 16 таблиц и 235 источников литературы.

Во введении обоснована актуальность исследования, сформулированы цели и задачи работы, научная новизна работы, выносимые на защиту положения, а также её научно-практическая значимость и апробация работы.

В первой главе представлен подробный литературный обзор по тематике исследования, включающий в себя описание дефектной структуры кристаллов LiNbO_3 различного состава на основе дифракционных методов исследования, люминесцентные и фоторефрактивные свойства кристаллов LiNbO_3 .

Во второй главе описаны особенности выращивания и приготовления образцов, исследуемых в данной работе; методика получения керамик различного состава. Подробно описаны особенности получения и обработка экспериментальных данных по оптической абсорбционной спектроскопии в области собственного поглощения и фотолюминесценции исследуемых образцов.

Третья глава посвящена исследованию спектров поглощения и фотолюминесценции нелегированных кристаллов ниобата лития и керамических образцов.

Из анализа спектров поглощения диссертантом установлено, что кристалл $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ (6.0 мас. % K_2O) имеет наименьшую величину края собственного поглощения и величину энергии Урбаха по сравнению с другими кристаллами. Это указывает на высокую оптическую и композиционную однородность данного образца, обусловленную меньшим числом структурных дефектов в нем. Также показано, что возбуждение фотолюминесценции кристаллов LiNbO_3 возможно как на поверхностных макродефектах, так и центрах люминесценции «объёма» кристалла ниобата лития. Поверхностная люминесценция спектрально расположена в области 2.5-3 эВ для всех кристаллов и обусловлена излучательной рекомбинацией между Nb и O в искажённом кислородном октаэдре. Она слабо меняется от состава и технологии получения нелегированных кристаллов, а величина ее

интенсивности на два порядка выше относительно «объёмной» фотолюминесценции за счёт высокой плотности дефектов в области возбуждения.

Установлено, что «объёмная» фотолюминесценция спектрально расположена в видимой и ближней ИК области. В первом случае она обусловлена образованием биполярных пар $Nb_{Li}-Nb_{Nb}$. Уменьшение стехиометрии приводит к возрастанию биполярной люминесценции. В ближней ИК области фотолюминесценция зависит от собственных дефектов кристалла и вклад в общий сигнал является аддитивным. Установлены кристаллы с максимальной и минимальной интенсивностью фотолюминесценции. Проведён анализ температурного тушения фотолюминесценции чистых кристаллов ниобата лития. Показано, что «объёмная» фотолюминесценция в оптической области кристаллов $LiNbO_{3стех}$, $LiNbO_{3стех}(6.0 \text{ мас. \% } K_2O)$ и $LiNbO_{3конг}$ подвержена температурному тушению в диапазоне от 293-363 К.

Анализ спектров фотолюминесценции монокристаллического и керамического образца, проведенный автором, показал, что люминесценция в керамике связана с центрами люминесценции разного типа (поверхность и «объём»). Концентрационное тушение люминесценции активированной керамики наблюдается выше $Eu > 0.2 \text{ мол. \%}$.

В четвёртой главе представлен анализ влияния концентрации легирующей примеси на особенности собственного поглощения и фотолюминесценции кристаллов $LiNbO_3:Zn(0.04 \div 5.19 \text{ мол. \% } ZnO)$ и $LiNbO_3:Mg(0.19 \div 5.29 \text{ мол. \% } MgO)$. Установлено, что величина края собственного поглощения уменьшается за счёт образования цинком мелких донорных уровней энергии в запрещённой зоне кристалла. При высоких концентрациях цинка в кристалле увеличивается значение отношения Li/Nb относительно кристалла $LiNbO_{3конг}$. Поверхностная фотолюминесценция кристаллов $LiNbO_3:Zn$ аналогична таковой в нелегированных кристаллах. Основные концентрационные изменения фотолюминесценции наблюдаются в области малых энергий ($E < 2.5 \text{ эВ}$) и характер изменений является

немонотонным. В кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ интенсивность «объемной» фотолюминесценции уменьшается в области концентраций 0.04-2.01 мол.% ZnO и 0.19-3.03 мол.% MgO за счёт уменьшения собственных дефектов. Выше 2.01 мол.% ZnO и 3.03 мол.% MgO фотолюминесценция в видимой области смещается скачком вследствие образования центра свечения с участием дефектов Zn_{Li} и Mg_{Li} , в ближней ИК области обнаружена корреляция между интенсивностью излучения и дефектами V_{Li} в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, концентрацией OH^- групп в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$. В легированных кристаллах все полосы люминесценции подвержены моноэкспоненциальному температурному тушению.

В Заключение сформулированы основные выводы диссертационной работы.

Положения, вынесенные соискателем на защиту, представляют собой новые научные результаты. Достоверность результатов обеспечена их апробацией на научных конференциях различного уровня, публикацией научных статей в ведущих отечественных и зарубежных научных журналах, часть из которых имеют высокий квартиль. Экспериментальные результаты получены соискателем на аттестованном современном оборудовании; обработка экспериментальных данных проведена в высокоточных программных комплексах. Представленные в работе экспериментальные данные хорошо согласуются с результатами других авторов по аналогичным исследованиям. Выводы диссертационной работы хорошо обоснованы.

Диссертационная работа М.В. Смирнова производит положительное впечатление. Соискателем установлены основные закономерности изменения механизмов излучательной рекомбинации дефектных центров в видимой и ближней инфракрасной области спектра в матрице монокристаллов LiNbO_3 в зависимости от состава и дефектной структуры, температуры и технологий получения. Особый интерес представляет обнаруженное автором пороговое влияние легирующих элементов Zn и Mg на собственную люминесценцию кристалла LiNbO_3 в оптической области ИК спектра.

Полученные результаты вносят весомый вклад в создание физических основ промышленных технологий монокристаллов ниобата лития разного состава. Новизна результатов диссертационной работы Смирнова М.В., его вклад в их получение не подлежат сомнению. Основные результаты работы опубликованы в 16 научных статьях; из них - 11 статей опубликованы в рецензируемых журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, и 5 статей – в сборниках трудов.

Несмотря на высокую оценку работы диссертанта, можно выдвинуть ряд замечаний и пожеланий:

1. В заключительной части диссертационной работы основные выводы достаточно громоздки. Некоторые из них можно было объединить, часть из них – сократить по объёму и выделить наиболее значимые результаты работы.
2. Следовало бы дать более подробные сведения о влиянии дефектов в виде гидроксильных групп ОН на рекомбинационные процессы в монокристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, как это было сделано для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$.
3. Не ясно, можно ли по спектрам фотолюминесценции оценивать концентрацию следовых количеств примесных элементов, так как некоторые из них являются люминесцентно-активными?

Сделанные замечания не снижают общую положительную оценку диссертационной работы М.В. Смирнова. Содержание диссертационной работы М.В. Смирнова соответствует паспорту специальности 1.3.8 – «Физика конденсированного состояния».

Диссертация Смирнова Максима Владимировича «Структурные дефекты и рекомбинационные процессы в монокристаллических и керамических твердых растворах $\text{LiNbO}_3:\text{Me}$ (Me – Nb, Zn, Mg) и ANbO_4 (A – Gd, Y)» представляет собой законченную научно-квалификационную работу и отвечает критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени

М.В.Ломоносова, а также оформлена согласно пункту 3.1 этого Положения. Автореферат правильно отражает содержание диссертации.

Смирнов Максим Владимирович заслуживает присуждения учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – «Физика конденсированного состояния».

Официальный оппонент: кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики твердого тела ФГБУН ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» **Авдюхина Валентина Михайловна.**

Контактные данные:

Тел.: +7(495)939-46-10; e-mail: vm_avdyukhina@physics.msu.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация: 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния».

Адрес места работы:

119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2, физический факультет ФГБУН ВО «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова».

Тел.: +7 (495) 939-16-82; e-mail: info@physics.msu.ru

Авдюхина В.М. _____ 25 мая 2023

Подпись сотрудника физического факультета Федерального бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова» В.М. Авдюхиной удостоверяю:

Ученый секретарь физического факультета _____ Ломоносова
профессор В.А. Караваев