

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу КАДЕТОВОЙ Александры Владимировны «Дефекты структуры и нелинейно-оптические свойства легированных кристаллов ниобата лития», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – физика конденсированного состояния

Диссертационная работа А.В. Кадетовой является серьезным научным исследованием в области физики конденсированного состояния. Актуальность работы обусловлена, в первую очередь, выбором объекта исследования - кристаллов LiNbO_3 , которые обладают комплексом характеристик, определяющих их потенциал использования в качестве функциональных материалов, таких, как широкое окно прозрачности, большие значения электрооптических, нелинейно-оптических, акустооптических и пьезоэлектрических коэффициентов. Благодаря своим свойствам кристаллы ниобата лития используются в оптоэлектронике, в лазерной технике и в других приложениях. Но для расширения их сферы применения необходимо предложить способы повышения стойкости этих кристаллов к лазерному излучению. Одним из путей является легирование ниобата лития нефоторефрактивными примесями.

Цель диссертационной работы Кадетовой А.В. состояла в установлении особенностей изменений структурного состояния кристаллов ниобата лития в зависимости от концентрации легирующих примесей (в качестве которых использовались ионы Zr, Er, Tb) и влияния дефектности структуры на нелинейно-оптические свойства.

В ходе выполнения работы решались задачи по определению фазового состава синтезированных образцов, уточнению кристаллических структур по порошковым дифракционным данным, проводился анализ возможного распределения собственных и примесных дефектов в структуре в сопоставлении с физическими характеристиками изучаемых объектов.

Получен большой объем экспериментальных данных, предложены оригинальные модели дефектных структур, впервые обнаружена сверхструктура в сегнетоэлектрических кристаллах ниобата лития, рассчитаны коэффициенты тензора нелинейно-оптических восприимчивостей всех исследованных в данной работе кристаллов. Эти и другие результаты работы позволяют говорить о существенном вкладе диссертанта в понимание структурных механизмов влияния допирования и дефектов различной природы на физические свойства кристаллов на основе ниобата лития.

Содержание работы изложено на 162 страницах, включая 71 рисунок, 38 таблиц, 128 литературных источников и 2 приложения.

Во введении диссертантом обоснована актуальность выбранной тематики, сформулированы цели и задачи, основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава является обзором литературных данных, имеющихся по тематике работы в настоящее время. В главе изложены известные сведения о кристаллической структуре ниобата лития и предлагавшиеся в литературе различные модели распределения собственных и примесных дефектов. Достаточно подробный анализ литературных данных позволил диссертанту обосновать цель и корректно сформулировать задачи своего исследования.

Вторая глава посвящена описанию синтеза образцов, основных методов исследования и обработки данных, применявшихся в процессе выполнения диссертационной работы. Детально и корректно описаны процедуры анализа порошковых дифрактограмм, включающие стадии разделения дифракционных профилей на отдельные пики для начальной оценки стартовой модели кристаллической структуры и уточнения структурных параметров методом Ритвельда. Приведена методика расчета нелинейно-оптической восприимчивости кристаллов. Обсуждены возможности спектроскопии комбинационного рассеяния света для решения задач, поставленных в диссертационной работе, описаны применение фотоиндуцированного рассеяния света, лазерной коноскопии, оптических спектров поглощения.

В третьей главе представлены результаты качественного фазового анализа порошковых дифракционных картин образцов различного состава на основе ниобата лития. Наиболее интересным экспериментальным результатом является обнаружение сверхструктурных линий на дифрактограмме ниобата лития, наличие которых объясняется автором с позиции наличия дефектов структуры, представляющих собой нарушения чередования катионов, типа дефектов упаковки с упорядочением катионов по типу ильменита на плоскости (110). Выполненный в работе детальный анализ разнообразных моделей распределения точечных дефектов, возможных моделей планарных дефектов, их влияния на дифракционные картины заслуживает самой высокой оценки.

Четвертая глава посвящена исследованию структурного состояния серии порошковых образцов кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, выращенных методом Чохральского. Приведены результаты уточнения структуры синтезированных образцов методом Ритвельда. Проведен анализ поведения параметров решетки кристаллов в зависимости от концентрации оксида цинка: установлены кристаллохимические особенности (изменение длин связей, степень искажения полиэдров) легированных образцов. Проведена теоретическая оценка величины нелинейной восприимчивости кристаллов, показано, что кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, полученные методом прямого легирования, предпочтительнее для нелинейной оптики, по сравнению с кристаллами, полученными гомогенным легированием, в качестве среды, в которой происходит преобразование излучения во вторую гармонику.

В пятой главе представлены результаты исследования кристаллов ниобата лития, легированных редкоземельными элементами (Er, Tb). Установлены

кристаллографические позиции, занимаемые этими катионами при различных концентрациях. Показано, что для кристаллов, легированных редкоземельными элементами (Tb, Er), значения коэффициентов нелинейно-оптических восприимчивостей ниже, чем соответствующие значения в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$.

В **Заключении** представлены основные результаты и выводы по работе.

Научная новизна работы.

1. Проведен детальный кристаллохимический анализ и впервые установлены модели расположения собственных и примесных дефектов в кристаллах ниобата лития, легированных цинком методом прямого и гомогенного легирования в широком концентрационном диапазоне.
2. Впервые на основании дифракционных данных обнаружена сверхструктура в сегнетоэлектрических кристаллах ниобата лития различного состава и генезиса, обусловленная нарушением чередования катионов в направлении полярной оси и появлением протяженных дефектов ильменитового типа.
3. Предложен алгоритм и впервые рассчитаны коэффициенты тензора нелинейно-оптических восприимчивостей исследованных в данной работе кристаллов; показано, что наиболее перспективны для применения в нелинейной оптике как среда для генерации второй гармоники кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, полученные методом прямого легирования.

Научно-практическая значимость. Развита представления о влиянии условий получения легированных кристаллов ниобата лития на их структурные характеристики и оптические свойства, что может быть использованы для совершенствования технологии легирования кристаллов ниобата и для выбора концентрации активной добавки с целью создания устройств для генерации и преобразования лазерного излучения.

В целом можно резюмировать, что диссертант успешно справилась с задачами, поставленными при выполнении диссертационной работы, и получила результаты, имеющие как научную, так и практическую значимость. Важно отметить, что в работе обоснованно использован комплекс физических методов исследования, что характеризует высокую квалификацию соискателя.

Автореферат диссертации полностью соответствует самой диссертационной работе.

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 14 статьях в рецензируемых российских и зарубежных журналах, входящих в базы данных Web of Science, Scopus, ВАК, доложены на большом числе всероссийских и международных конференций.

Надежность результатов базируется на использовании адекватных методик исследования в сочетании с базовыми теоретическими представлениями об изучаемых объектах и явлениях.

Постановка цели и задач исследования осуществлялись автором совместно с научным руководителем. Дифракционные эксперименты и уточнение кристаллических структур выполнены лично автором. Самостоятельно разработан алгоритм программы и выполнен расчёт нелинейно-оптических коэффициентов. Данные других физических методов (спектроскопия комбинационного рассеяния, лазерная коноскопия, оптическая спектроскопия) получены и обсуждались при непосредственном участии диссертанта.

Результаты, полученные в диссертационной работе, могут использоваться при проведении научных исследований в Московском государственном университете, Институте химии твердого тела УрО РАН, Институте неорганической химии СО РАН и в других организациях.

По диссертационной работе имеются некоторые замечания и вопросы:

1. В ряде случаев точности определения заселенностей позиций по результатам уточнения структур методом Ритвельда вызывают вопросы. Так в таблице 19 содержание Nb в позиции Li приводится на уровне 0.01 и менее (вплоть до 0.002). Как правило, метод Ритвельда не позволяет определять заселенности позиций с такой высокой точностью. Следовало бы показать дополнительно, что введение такого количества Nb действительно существенно влияет на интегральные критерии соответствия экспериментальных и теоретических дифрактограммах (R-фактор, χ^2) либо приводит к каким-то качественным изменениям на дифрактограммах.
2. При обсуждении изменения размеров областей когерентного рассеяния в легированных цинком образцах следовало бы привести не только относительные, но и абсолютные размеры ОКР. Кроме того, полезно было бы наглядно изобразить в виде рисунка форму ОКР, поскольку не вполне понятно, как она должна выглядеть, чтобы размеры по направлениям [100] и [110] менялись по-разному – оба эти направления лежат в плоскости слоя.
3. Несколько вопросов вызывают графики зависимости периодов решетки от концентрации оксида цинка в расплаве и в кристалле:
 - приведенные в таблице 18 погрешности определения параметров решетки в области наблюдаемой аномалии велики и по сути перекрывают величину скачка параметров решетки; желательно прокомментировать причину таких значительных погрешностей и надежность фиксации аномального изменения параметров решетки;
 - наличие этой аномалии (если принять различия параметров решетки как достоверно значимые) трактуется как наличие пороговой концентрации оксида цинка, но нельзя не обратить внимание на то, параметры решетки в области аномалии наиболее близки к параметрам решетки номинально стехиометрической фазы (таблица 10); к сожалению, в работе это не отмечено и не обсуждается;
 - проводились ли повторные эксперименты по синтезу образцов,

- подтверждающие такой характер зависимости периодов решетки от концентрации оксида цинка?
4. Каким образом было установлено, что в некоторых образцах (таблица 35, образцы 5, 6) в позицию лития одновременно входят и ионы эрбия, и ионы ниобия? Казалось бы, по данным рентгеноструктурного анализа можно судить только об общем «утяжелении» позиции лития.
 5. Замечание технического характера – в диссертации и индексы плоскостей, и индексы дифракционных максимумов приводятся в круглых скобках. Круглые скобки специально «зарезервированы» за обозначением индексов плоскостей, в то время как для индексов отражений скобки не требуются.

Высказанные замечания имеют характер пожеланий и уточнений и не затрагивают существа выполненной работы. Работа выполнена на высоком методическом и научном уровне. Полученные результаты отличаются новизной и оригинальностью. Диссертационная работа «Дефекты структуры и нелинейно-оптические свойства легированных кристаллов ниобата лития» соответствует требованиям, определённым пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор, Кадетова Александра Владимировна, заслуживает присуждения искомой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – физика конденсированного состояния.

Доктор физико-математических наук,
профессор, главный научный сотрудник
лаборатории структурных методов
исследования Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
«Федеральный исследовательский центр
«Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук»

26.05.2023

С.В.Цыбуля

630090, Новосибирск, пр. Ак Лаврентьева 5
тел. 8(383)3269547,
эл. почта: tsybulya@catalysis.ru

«Подпись С.В.Цыбули з
Ученый секретарь ИК С
кандидат химических н

М.А.Казаков