

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Институт
спектроскопии Российской академии наук,
Член-корреспондент РАН, профессор,

д. ф.-м. н.

Е. А. Виноградов

27 апреля 2015 г.



О Т З Ы В

ведущей организации о диссертации Крука Александра Александровича
на тему «Структурный беспорядок и оптические процессы в кристаллах ниобата лития
с низким эффектом фоторефракции», представленную на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук по специальности
01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Актуальность темы данной диссертации заключается, прежде всего, в том, что в настоящее время для разработки устройств современной электронной техники существует острая необходимость создания высокосовершенных нелинейно-оптических материалов с низким эффектом фоторефракции. Диссертационная работа А.А.Крука посвящена экспериментальному обнаружению и выяснению роли различного рода дефектов и тонких особенностей структуры в формировании фоторефрактивных свойств, структурной и оптической однородности номинально чистых и легированных нелинейно-оптических монокристаллов ниобата лития (LiNbO_3) и направлена на решение фундаментальных проблем физического материаловедения, связанных с созданием высокосовершенных оптических монокристаллических материалов с низким эффектом фоторефракции. Монокристалл ниобата лития обладает высокими электро- и нелинейно-оптическими коэффициентами и является одним из наиболее востребованных современных материалов для преобразования лазерного излучения, фазовых и амплитудно-фазовых модуляторов световых пучков, оптических затворов и т.д. Однако кристалл отличается чрезвычайно

сложной и глубоко развитой дефектной структурой и структурной неоднородностью, существенно изменяющимися при легировании и изменении стехиометрии.

Исследованиям особенностей дефектной структуры кристаллов ниобата лития разного состава с низким эффектом фотопрефракции и особенностей взаимодействия лазерного излучения с такими кристаллами, ввиду большой практической значимости, в настоящее время во всем мире уделяется большое внимание. Однако проблемы, касающиеся влияния дефектов на эффект фотопрефракции, несмотря на обилие публикаций в этом направлении, по-прежнему, постоянно являются предметом острых дискуссий и актуальны, прежде всего, ввиду их большой практической значимости. Основные трудности в интерпретации результатов исследований обусловлены неоднозначностью сложной взаимозависимости дефектов, структурного беспорядка и электро-, пьезо-, пиро-, оптических и электрических процессов, протекающих в фотопрефрактивном кристалле ниобата лития, обладающим сложным спектром собственных и примесных ловушек электронов, а также неясной микроскопической картиной переноса заряда при фотовозбуждении. Кроме того, в последние годы появились данные трактующие механизм переноса заряда при фотовозбуждении в тесной взаимосвязи с появлением многочисленных вторичных точечных фотопрефрактивных центров: дефектов Nb_{Li}^{4+} , Nb_{Nb}^{4+} и др, а также микроструктур и кластеров, т.е. более мелких ловушек электронов, чем основные дефекты структуры кристалла ниобата лития. Прямыми следствием фотопрефрактивного эффекта является фотоиндуцированное рассеяние света (ФИРС), которое, как и эффект фотопрефракции, обуславливает сильную деструкцию лазерного луча в кристалле $LiNbO_3$, что является существенно лимитирующим фактором для многих практических приложений. В этой связи актуальной задачей является исследование картины ФИРС с целью создания высокосовершенных оптических материалов с низким значением ФИРС.

Тема диссертации А.А.Крука, несомненно, актуальна в фундаментальном плане и обладает большой практической значимостью.

Главной целью данной работы было экспериментальное обнаружение и выяснение роли различного рода дефектов и особенностей структуры в кристаллах ниобата лития разного состава, характеризующихся низким эффектом фотопрефракции, в формировании их фотопрефрактивных свойств, структурной и оптической однородности. Диссертантом выполнен большой объем высококвалифицированных исследований, грамотно решены задачи по приготовлению образцов для исследований, по корректной постановке физического эксперимента и обработке экспериментальных результатов. Выбранные методы исследований (ФИРС, спектроскопия комбинационного рассеяния

(КРС), лазерная коноскопия, электронная спектроскопия) достаточно оптимальны для решения задач, поставленных в диссертации. Следует отметить, что в комплексе эти методы впервые применены в диссертации А.А.Крука для исследования дефектов, оптической и структурной однородности кристаллов ниобата лития. Соединение актуальной темы исследований с методами, позволяющими получить надежную информацию о дефектах, о тонких особенностях структуры кристаллов, о их структурной и оптической однородности позволило автору получить оригинальные научные результаты и сформулировать выводы, имеющие важное прикладное значение для создания монокристаллических оптических материалов с низким эффектом фотопрефракции. Для интерпретации полученных экспериментальных результатов в диссертации использованы современные теоретические представления о дефектной структуре кристалла ниобата лития, о фотоиндуцированных процессах в нем и хорошо зарекомендовавшие себя физические модели. Эти представления грамотно изложены в литературном обзоре. Грамотно выполнены и интерпретированы эксперименты по ФИРС и лазерной коноскопии, а также анализ и сопоставление полученных автором экспериментальных данных по спектрам КРС света конгруэнтного и стехиометрического кристаллов ниобата лития и литературных данных, полученных в результате численных расчетов из первых принципов (*ab initio*). Следует подчеркнуть также грамотное применение метода ФИРС для установления классификации исследованных кристаллов на три группы в зависимости от изменения во времени картины рассеяния.

Выбор объектов исследования, методы цели и задачи исследования, научные результаты, положения, выводы и рекомендации, сформулированные в диссертации, убедительно обоснованы. Все это указывает на достоверность научных результатов и выводов, полученных диссидентом.

Построение диссертации А.А.Крука стандартное и достаточно логичное. Диссертация состоит из введения, четырех глав, основных выводов, списка литературы из 215 наименований (включающий работы автора), списка основных сокращений и обозначений. Общий объем работы составляет 170 страниц, включая 36 рисунков и 6 таблиц. Представленный материал в большинстве своем изложен хорошим языком. Диссертация и автореферат аккуратно оформлены и хорошо иллюстрированы.

Во введении диссертации сформулированы: цель и задачи исследования, актуальность, научная новизна и практическая значимость работы, основные положения, выносимые на защиту, обоснован выбор объектов исследования, описаны апробация результатов исследований и личный вклад автора.

Первая глава посвящена обзору литературы по затронутым проблемам. В ней рассмотрены особенности дефектной структуры монокристаллов ниобата лития, как фазы переменного состава, особенности локализации в структуре основных (Li^+ и Nb^{5+}) и примесных катионов, вакансационные сплит-модели описания структурного беспорядка, особенности спектров КРС, природа фоторефрактивного эффекта и ФИРС в монокристаллах ниобата лития разного состава. Особое внимание уделено анализу влияния на фоторефрактивные свойства кристалла примесных катионов и собственных дефектов с локализованными электронами.

Во второй главе внимание уделено подготовке объектов исследования и проведению физических экспериментов. Подробно изложены особенности приготовления шихты, а также способы выращивания монокристаллов ниобата лития разного состава, номинально чистых и легированных с разным отношением Li/Nb , экспериментальные установки и методики исследований кристаллов методами КРС, ФИРС и лазерной коноскопии, особенности проведения поляризационных и температурных измерений для фоторефрактивных и полярных кристаллов, программы для обработки экспериментальных данных. Подробно описан нетрадиционный коноскопический метод исследования кристаллов, в котором используются широко апертурные слабо расходящиеся пучки света (лазерная коноскопия).

В третьей главе представлены результаты оригинальных исследований структурной и оптической однородности кристаллов LiNbO_3 разного состава методами ФИРС и лазерной коноскопии. Приводятся результаты исследований спекл-структурой картин ФИРС, края оптического пропускания и коноскопических картин кристаллов, полученных при использовании излучений Не-Не лазера ($\lambda_0=632.8$ нм) мощностью 1 мВт и лазера на Y:Al гранате ($\lambda_0 = 532$ нм) мощностью 1 и 90 мВт. Рассмотрены особенности прохождения лазерного луча через кристаллы LiNbO_3 разного состава. Впервые показано, что картина ФИРС в виде «восьмерки» есть следствие двулучепреломления лазерного луча в кристалле, а вид «восьмерки» определяется соотношением энергии обычновенного и необыкновенного лучей. Выполнена классификация всех исследованных кристаллов по их фоторефрактивным свойствам.

Четвертая глава посвящена подробному исследованию спектров КРС конгруэнтного и стехиометрического кристаллов ниобата лития. Исследовано проявление асимметрии в спектрах КРС, влияние длины волны возбуждающей линии на фоторефрактивные свойства кристаллов, научно обоснована методика оценки величины фоторефракции по спектрам КРС, впервые исследовано температурное поведение

основных параметров линий («фундаментальных» и «лишних») в спектре КРС в диапазоне температур 100÷440 К.

В конце диссертации приведены основные выводы, список используемых в диссертации основных сокращений и обозначений и список литературы.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Впервые с применением комплекса методов (лазерная коноскопия, спектроскопия КРС и ФИРС, электронная спектроскопия) исследованы фоторефрактивные свойства, особенности структуры, структурная и оптическая однородность, собственные и примесные дефекты (в том числе лазерно-индуцированные дефекты) в серии номинально чистых и легированных монокристаллов LiNbO_3 с низким эффектом фоторефракции, выращенных по единой методике.

2. Впервые установлено, что асимметрия спекл-структуры индикаторы ФИРС в кристаллах ниобата лития обусловлена двулучепреломлением возбуждающего лазерного излучения. Показано, что особенности распространения и взаимодействие обычновенного и необыкновенного лучей в фоторефрактивном кристалле ниобата лития приводят к обмену энергий между ними таким образом, что со временем изначально менее интенсивный необыкновенный луч приобретает большую интенсивность по сравнению с обычновенным. Вытянутая форма картины фотоиндущированного рассеяния света – есть следствие данного взаимодействия.

3. Впервые исследованы температурные зависимости основных параметров (частоты, ширины и интенсивности) «лишних» линий (не соответствующих фундаментальным колебаниям решетки) спектра КРС кристаллов номинально чистых конгруэнтного и стехиометрического кристаллов ниобата лития. Показано, что существенно большая немонотонная температурная зависимость интенсивности линий, соответствующих фундаментальным колебаниям решетки, для стехиометрического кристалла обусловлена наличием в его структуре кластеров и микроструктур, а также существенно большим количеством дефектов с локализованными электронами, чем в конгруэнтном кристалле.

4. Уточнена интерпретация спектра КРС кристалла ниобата лития. Методом спектроскопии КРС и, используя литературные данные расчетов динамики кристаллической решетки, выполненные из первых принципов, подтверждено отсутствие прыжковой ионной проводимости лития в диапазоне температур 100÷440 К и показано, что колебания ионов $\text{Nb}^{5+} \text{A}_1(\text{TO})$ типа симметрии существенно более ангармоничны, чем колебания ионов $\text{Li}^+ \text{A}_1(\text{TO})$ типа симметрии вследствие их сильного взаимодействия с ионами O^{2-} кислородных октаэдров.

Практическая значимость работы заключается в следующем.

Полученные в работе результаты представляют собой дальнейшее дополнение и качественное развитие имеющихся в литературе научных знаний о структуре монокристаллов ниобата лития разного состава, об оптических процессах, происходящих при воздействии лазерного излучения на кристалл. Результаты исследований применены в ИХТРЭМС КНЦ РАН при разработке промышленных технологий выращивания высокосовершенных монокристаллов LiNbO_3 заданного состава, обладающих низким эффектом фоторефракции.

Результаты исследования двулучепреломления, энергетического взаимодействия обыкновенного и необыкновенного лучей, спекл-картин индикатрисы ФИРС, полученные для кристаллов ниобата лития разного состава могут быть использованы для создания методик оценки структурного и оптического совершенства фоторефрактивных кристаллов.

Кристаллы ниобата лития $\text{LiNbO}_3:\text{Y}(0.46 \text{ вес.\%})$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Y}(0.24):\text{Mg}(0.63 \text{ вес.\%})$, характеризующиеся быстрым (в течение первой секунды с момента облучения кристалла лазерным излучением) раскрытием спекл-структуры фотоиндуцированного рассеяния света, перспективны как материалы для электрооптических модуляторов и затворов.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, обеспечена достаточным количеством экспериментального материала и его высоким теоретическим и экспериментальным уровнем, применением современных надежных методов обработки результатов эксперимента. Научные положения, выводы и практические рекомендации достаточно весомо аргументированы, строго обоснованы.

Достоверность научных результатов, полученных в диссертации, сомнений не вызывает. Автором использовано современное научное оборудование для регистрации спектров КРС (автоматизированный высокочувствительный спектрометр Horiba Jobin Yvon T64000), высокоточные программы обработки экспериментальных данных (Bomem Grames, Origin, LabSpec), надежно апробированные методики постановки эксперимента по ФИРС и лазерной коноскопии. Экспериментальные результаты, представленные в работе, не противоречат существующим общепринятым физическим моделям, находятся в хорошем согласии с имеющимися данными других авторов.

По диссертации А. А. Крука можно сделать ряд критических замечаний.

1. В диссертации не достаточно убедительно обоснован выбор легирующих элементов для подавления эффекта фоторефракции в кристалле ниобата лития, вследствие чего этот выбор на первый взгляд кажется случайным.

2. Следовало бы выполнить измерения спектров КРС для тех же участков кристалла и при тех же лазерных линиях возбуждения, для которых были зарегистрированы коноскопические картины. Спектры КРС чрезвычайно чувствительны к изменению структурной и оптической однородности кристалла. Сопоставление спектроскопических данных и коноскопических картин позволило бы получить более значимую информацию о структурной и оптической однородности исследованных кристаллов.

3. Утверждение на стр. 42 о том, что «фононы, распространяющиеся вдоль полярной оси, являются LO- фононами $E(x,y)$ » некорректно, поскольку в этом случае фононы $E(x,y)$ могут быть только поперечными (TO).

4. В диссертации встречаются неточности, затрудняющие понимание текста: на стр.120 к акустическим отнесены колебания $2(A_1+E)$, что в два раза превышает ожидаемое количество акустических мод.

Несмотря на сделанные замечания, общее впечатление о диссертации А.А.Крука хорошее. Содержание диссертационной работы оставляет впечатление завершенного научного исследования, в котором грамотно систематизированы, сопоставлены с имеющимися литературными данными и интерпретированы экспериментальные данные полученные диссидентом. Основные положения, выдвигаемые на защиту, хорошо и грамотно формулированы. К числу весомых достоинств диссертации, несомненно, относится ее высокий экспериментаторский уровень и надежная интерпретация полученных оригинальных результатов. Подавляющее число результатов отличаются новизной и вносят весомый вклад в понимание структурного беспорядка в сегнетоэлектрическом кристалле ниобата лития и сложных процессов взаимодействия лазерного излучения с фоторефрактивным кристаллом. Совокупность полученных результатов можно квалифицировать как важное научное направление – развитие комплекса оптических методов для изучения состояния дефектности, оптической и структурной однородности фоторефрактивных кристаллов при изменении их состава.

Метод исследования кристаллов в широко апертурных слабо расходящихся пучках света использован в ИХТРЭМС КНЦ РАН для оценки оптического качества и фоторефрактивных свойств монокристаллов ниобата лития разного состава и исследования особенностей распределения дефектов (собственных и лазерно-индированных) в объеме выращенного кристалла. Научные результаты, полученные в диссертации, могут быть также использованы для создания устройств преобразования, модуляции и передачи оптической информации и могут быть применены на предприятиях, занимающихся разработкой оптической аппаратуры. Они могут быть

использованы в университетской практике при чтении соответствующих лекционных курсов и в лабораторных физпрактикумах.

Содержание диссертации подробно опубликовано и апробировано на научных конференциях различного уровня. По теме диссертации автором опубликовано в соавторстве 10 работ в ведущих отечественных и зарубежных журналах, рекомендованных ВАК РФ для публикации научных результатов диссертаций на соискание ученой степени доктора и кандидата наук. Автореферат диссертации и публикации полностью отражают содержание диссертационной работы.

Диссертация «Структурный беспорядок и оптические процессы в кристаллах ниобата лития с низким эффектом фоторефракции» является завершенной научной квалификационной работой, ее содержание удовлетворяет требованиям Постановления Правительства РФ, предъявляемым к диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, а ее автор Александр Александрович КРУК заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Доклад А.А.Крука по диссертации на тему ««Структурный беспорядок и оптические процессы в кристаллах ниобата лития с низким эффектом фоторефракции», и отзыв ведущей организации заслушаны и обсуждены на научном семинаре Отдела спектроскопии твердого тела в Институте спектроскопии РАН 27 апреля 2015 г.

Заведующая Лабораторией
спектроскопии конденсированных сред ИСАН
к.ф.-м.н.
Тел.: 8-495-851-02-35
E-mail: novik@isan.troitsk.ru



Новикова Н.Н.