

УТВЕРЖДАЮ

Первый проректор

ФГБОУ ВО «Московский технологический

университет»

Н.И. Проконов



2018 г

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертацию Забелиной Евгении Викторовны на тему
**НЕОДНОРОДНОСТИ В КРИСТАЛЛАХ ЛАНТАН-ГАЛЛИЕВОГО ТАНТАЛАТА И
ИХ ВЛИЯНИЕ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА,**

представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук
по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Соединения и твердые растворы семейства лангасита включает довольно большое число композиций, которые уже несколько десятилетий привлекают внимание исследователей всего мира из-за перспективных сочетаний свойств: пьезоэлектрических, теплофизических, акустических, электромеханических, люминесцентных, оптических нелинейных и др. Из этого многообразия объектов наиболее изучен непосредственно сам лангасит, который уже относится к коммерческим и имеет свою нишу применения. Другие соединения и фазы семейства лангасита требуют своего исследователя, который «продвинет» конкретное вещество из научной области в прикладную. Для этого необходимо поднять на нужную высоту технологию структурно и оптически качественных кристаллов, что невозможно без установления связи условий получения (обработки) с необходимыми эксплуатационными свойствами. В связи с тем, что дефекты в конечном счете определяют свойства кристаллов, необходимо внести в данную схему и изучение реальной структуры, включающей реальный состав, а не состав исходной шихты, и ростовые дефекты. Этому и посвящена диссертационная работа Забелиной Е.В.: определение роли атмосферы роста и последующей обработки кристаллов лангасита в разных атмосферах в реализации процессов дефектообразования и проявлении оптических свойств. Безусловно, постановка работы в таком масштабе соответствует кандидатским диссертациям, а тема работы *актуальна, востребована и перспективна*.

Диссертационная работа традиционно состоит из введения, пяти глав (причем к каждой главе соискатель представила выводы), заключения и списка литературы, состоящей из 134 наименований.

Во введении довольно аргументировано диссертант объясняет актуальность выбранной темы работы, что было сделано либо не сделано до нее и на что надо обратить внимание в дальнейшем. Ею представлена цель работы и сформулированы задачи, которые надо решить для достижения цели, и сформулированы положения, выносимые на защиту.

Глава 1 (Аналитический обзор литературы) состоит из нескольких разделов, в которых

- представлены области применения кристаллов семейства лангасита, важные эксплуатационные свойства, отмечены преимущества и перечислены выгодные отличия от других известных пьезоматериалов;

- описаны особенности кристаллической структуры и даны вид и размеры атомов, входящих в состав соединений и занимающих катионные или анионные позиции в ряде структур; рассмотрено получение кристаллов семейства лангасита и основные ростовые дефекты

(точечные, включения, полосчатость, эффект грани, секториальная неоднородность, дислокации) и причины их появления;

- подробно проанализированы оптические свойства кристаллов, чему, собственно, и посвящена данная диссертация: спектры оптического пропускания и их соотнесение с разными видами дефектов (в основном, точечных), зависящих от атмосферы роста и постростовых отжигов, показатели преломления, генерация оптических гармоник, вращение плоскости поляризации, люминесцентные свойства.

На основании информативного и квалифицированного аналитического обзора литературных данных Забелина Е.В. делает заключение о перспективности лангатата для генерации лазерного излучения, создания параметрических квантовых генераторов, генерации второй гармоники. Однако в областях лазерной и нелинейной оптики использование этого материала ограничено несовершенством технологии получения и отсутствием систематических исследований оптических свойств с учетом условий выращивания.

Глава 2 (Оптическая однородность кристаллов лангатата) посвящена изучению влияния атмосферы выращивания на оптическую однородность кристаллов лантан-галлиевого танталата. Описаны использованные методы - интерферометрический, поляризационно-оптический, оптической спектроскопии в оптическом и ближнем УФ и ИК диапазонах длин волн, прямых измерений показателей преломления, которые весьма информативные, самодостаточные или дополняющие остальные. Соискателем показано, что определяющим параметром, влияющим на оптическое качество кристаллов, является атмосфера выращивания, от которой зависит и цвет кристаллов: бесцветные в случае использования Ar и ярко-оранжевые при росте в $\text{Ar}+(2\%)\text{O}_2$. Изучение микроструктуры позволило установить присутствие включений в кристаллах и полосы роста при выращивании в атмосфере $\text{Ar}+(2\%)\text{O}_2$. Детальное исследование спектров пропускания в разных диапазонах, выполненное на разных срезах кристаллов, выращенных в двух атмосферах, совместно с анализом и дополнением известных литературных данных дали возможность диссертанту оценить оптическую ширину запрещенной зоны (при комнатной температуре и при 80K) и выявить полосу при 255 нм, которая ранее не была описана. Наибольший интерес (*научный и практический*) представляют сформулированные выводы, большинство из них новые и оригинальные, по результатам применения спектрофотометрии (выявленное проявление дихроизма лангатата в поляризованном и неполяризованном свете, что необходимо учитывать при интерпретации экспериментальных результатов), интерференции (корреляция между формой интерференционной картины поверхности и объема; анализ интерференционной картины в объеме кристалла предложено использовать как экспресс-метод оценки оптического качества кристаллов), поляризационно-оптического метода и метода призмы (величины показателя преломления снижаются от центра були к периферии). Диссертантом рассчитаны величины показателей преломления с использованием аппроксимационных уравнений Зельмейера, Коши, Конради и Херцбергера в диапазоне длин волн (450-650) нм, которые оказались сходными. О

Все полученные экспериментальные данные измерений оптических параметров кристаллов лангатата и их однородности в исходном состоянии позволили Забелиной Е.В. сделать главный вывод своей диссертационной работы: атмосфера выращивания оказывает существенное влияние на оптические параметры и их однородность, а наиболее оптически однородными являются кристаллы, выращенные в атмосфере аргона. Необходимо отметить, что, согласно литературным данным, и структурное совершенство кристаллов выше для кристаллов лангатата, также полученных в атмосфере аргона.

В **Главе 3 (Элементный состав кристаллов в зависимости от атмосферы выращивания)** приводятся результаты изучения элементного состава кристаллов методом

рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и полевой эмиссионной растровой электронной микроскопии. Результат - кристаллы, выращенные в разных атмосферах, отличаются по соотношению концентраций катионов, т.е. различаются реальным составом, а именно, во всех образцах, полученных в Ar и в Ar+O₂ наблюдается недостаток по галлию

В **Главе 4 (Исследование дефектных центров в кристаллах лангатата)** диссертант описывает роль отжига в вакууме и на воздухе при 1000°C кристаллов лангатата, полученных в атмосфере Ar и Ar+2%O₂, в проявлении оптических свойств. Замечу, что подобная работа была представлена в диссертационной работе Кауровой И.А. в 2010 г (отжиг кристаллов лангатата разных срезов, полученных в атмосфере Ar и Ar+1%O₂, в вакууме при температурах 1000 и 1200°C и на воздухе при 1200 и 1400°C), и результаты исследований полностью совпадают. Это позволяет проводить обобщение с дальнейшей рекомендацией по условиям выращивания оптически качественных кристаллов лангатата вне зависимости от деталей ростовых условий, которые могут отличаться в разных фирмах.

Отдельный раздел главы посвящен сопоставлению оптических свойств кристаллов лангатата, полученных из шихты стехиометрического состава и с избытком вводимого оксида галлия в атмосфере Ar, из-за его испарения в виде Ga₂O, имеющего общий характер для галлиевых фаз семейства лангасита. Представлены разные спектры пропускания в зависимости от исходного состава шихты.

Методом диффузного рассеяния рентгеновских лучей диссертантом исследована дефектная структура кристаллов лангатата, выращенных в атмосферах Ar (бесцветный кристалл) и Ar+2%O₂ (окрашенный кристалл), в результате чего показано, что в обоих образцах есть междоузельный тип дефектов, но доминирующий тип вакансионный, реализуемый в большей степени для окрашенного кристалла. Данные полученные в результате измерений этим методом свидетельствуют о наличии кластеров анизотропных дефектов (*новый результат!*) в кристаллах лангатата.

В **Главе 5 (Модель дефектообразования в кристаллах лангатата)** на основании экспериментальных результатов и данных статьи [134] предложена модель дефектообразования в кристаллах лангатата, которая включает только дефекты по Шоттки и дополнительно центр окраски при добавлении в атмосферу роста 2% кислорода.

Далее диссертантом для выращивания лангатата большого размера предложен рост кристаллов в атмосфере с концентрацией кислорода менее 2-х %, что и было успешно осуществлено на фирме «Фомос-Материалс», а впоследствии эти кристаллы охарактеризованы спектральными методами. Причем оптическая однородность образца оказалась выше, чем оптическая однородность кристаллов, выращенных в других атмосферах. Важно, что полученные в ходе выполнения научно-исследовательской работы результаты используются в серийном производстве в компании ОАО «Фомос - Материалс». Это свидетельствует о *практическом вкладе* результатов диссертации.

В **Заключении** соискателем подведены итоги проведенной работы и сформулированы основные выводы. Проведя огромное и очень трудоемкое исследование, проведя большое число логично поставленных, обоснованных, грамотно проведенных и описанных экспериментов и их анализа, Е.В.Забелина получила результаты, к которым можно применить слово *впервые*. Самыми важными являются впервые найденные диссертантом оптические характеристики лангатата (спектральные зависимости оптического пропускания, показатели преломления, их дисперсия, гирация) в зависимости от условий выращивания (атмосферы выращивания) и предложенный экспресс-метод оценки оптического качества кристаллов, в основу которых положены наблюдаемые интерференционные картины в объеме и оценка неоднородности показателей преломления. Здесь и *научная новизна, и прикладная значимость*.

Тем не менее, к тексту диссертации (обращаю внимание: к тексту, а не к содержанию и полученным результатам) есть претензии и замечания.

Замечания:

1) При описании кристаллической структуры (*Глава 1*) автор диссертации использует неправильные названия координационных полиэдров: куб Томсона или декаэдр вместо додекаэдра (додекаэдр с преломленными базовыми гранями, т.е. двенадцатигранник, а не десятигранник), тетраэдр или тетраэдр уменьшенного размера вместо тригональной пирамиды (симметрии 3 для тетраэдра нет).

2) Параметры элементарной ячейки являются индикатором состава любого объекта исследования. Однако в диссертации, к сожалению, параметры ячейки приведены лишь в одном случае при описании процессов дефектообразования (*Глава 4*). Дефекты в кристаллах соискатель изучала методом диффузного рассеяния рентгеновских лучей, в результате чего ею был сделан вывод, что «преобладающим типом дефектов в кристаллах лангатата является вакансионный тип, что должно вызывать уменьшение параметра решетки». Но уменьшение параметра a ячейки может быть вызвано и своеобразным антиструктурным точечным дефектом – Ga_{Ta}'' , т.е. при $\text{Ga} > \text{Ta}$ в октаэдрической позиции лангатата ($r_{\text{Ga}^{3+}}^{\text{VI}} < r_{\text{Ta}^{5+}}^{\text{VI}}$), который компенсируется кислородными вакансиями ($0 \rightarrow \text{Ga}_{\text{Ta}}'' + \text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$).

3) Автор диссертации показано (стр.16 автореферата), что «при концентрации галлия 0,025 мол.% Ga_2O_3 на спектрах пропускания наблюдается снижение интенсивности полосы поглощения в области 290 нм (рисунок 8). Таким образом, полоса при 290 нм, по всей видимости, может быть связана с недостатком по галлию». В структуре лангатата 4 катионные позиции, две из которых заняты галлием и одна – галлием совместно с танталом. Однако соискатель не указала, что означает «недостаток по галлию»: вакансии в позиции галлия (какой?) или $\text{Ga} < \text{Ta}$ в октаэдрической позиции структуры. В работах Кауровой И.А. с соавторами (2010, 2012, 2014), основываясь на результатах изучения оптических свойств и рентгено-и нейтроноструктурного анализа, полосу при 290 нм в кристаллах лангатата относят к вакансиям в позиции лантана (V_{La}'''), которые компенсируют электронейтральность системы в случае $\text{Ga}^{3+} < \text{Ta}^{5+}$ ($\text{Ta}_{\text{Ga}}^{\bullet\bullet}$): $0 \rightarrow 3\text{Ta}_{\text{Ga}}^{\bullet\bullet} + 2\text{V}_{\text{La}}'''$.

Отмечу, что вывод к *Главе 2* «В УФ и видимых областях спектра наблюдаются полосы поглощения с максимумами при 290, 360 и 490 нм. Интенсивность этих полос ярко выражена в случае окрашенных кристаллов» не является новым, а сформулирован для лангасита в 2005 г. и подтвержден для лангатата и других фаз семейства лангасита в 2010 г.

4) Диссертант для обозначения точечных дефектов пользуется неправильными обозначениями. Общепринято обозначение Крегера-Винка (причем формальные заряды весьма условны) с последующими квазихимическими реакциями с участием точечных дефектов, которые также представлены некорректно. На основании этих реакций, не учитывающих соотношение $\text{Ga}^{3+}/\text{Ta}^{5+}$, которое является основным для кристаллов лангатата, вакансий в позиции лантана, сделан вывод «В результате этого, основными дефектами, возникающими в процессе выращивания кристаллов в аргоне, являются дефекты по Шоттки – вакансии галлия и вакансии кислорода».

Согласно тексту диссертации: «Как следует из представленных уравнений, при добавлении в атмосферу выращивания кислорода, в кристаллах лангатата образуется несоответствие между концентрациями вакансий кислорода и галлия. Для соблюдения электронейтральности в этой ситуации активно образуются F_H -центры». Однако F-центры электрически нейтральны, и они не могут обеспечивать электронейтральность системы, которая, на самом деле, обеспечивается свободными носителями заряда или дефектами в других позициях структуры (см. Замечание 6).

5) В рукописи диссертации сформулированный вывод «Видно, что ни атмосфера выращивания, ни отжиг в вакууме не оказывают влияния на величину ρ . Величина ρ меняется с изменением состава кристаллов» (стр. 102) имеет внутреннее противоречие: состав кристалла зависит как от атмосферы выращивания, так и от условий отжига, что и было показано соискателем в своей работе. Надо заметить, что подобное разделение условий синтеза и состава кристаллов встречается и в других местах диссертации: «...вышеуказанное изменение состава и атмосферы выращивания приводит к изменению параметров решетки...» (стр. 22).

6) Из текста диссертации отчетливо не следует, что нового было сделано диссертантом при изучении процессов дефектообразования (Глава 5) по сравнению с тем, что уже было опубликовано другими исследователями для кристаллов лангатата в период 2004-2014 гг (а если точнее, то с 1997 г), а для кристаллов семейства лангасита с 2005 г как выращенных в разных средах, так и отожженных при разных условиях и температурах. Причем в указанных работах описаны все виды наблюдаемых точечных дефектов и центра окраски, которые соотнесены с полосами поглощения, а не только вакансии в позициях галлия и кислорода, как в данной диссертации, считающиеся основными. Мало того, все виды точечных дефектов экспериментально обоснованы и представлены с учетом их положения в конкретных позициях кристаллической структуры, даже для кислородных вакансий, которые занимают 3 разных кристаллографических позиций и даны квазихимические реакции с участием всех видов точечных дефектов. К сожалению, в выводах к Главе 5 соискатель ссылается только на работу [134], не относящуюся напрямую к данным объектам, и на свои экспериментальные результаты.

Далее фраза «На основании полученных в данной работе результатов на фирме «Фомос-Материалс» были выращены первые кристаллы лантан-галлиевого танталата в атмосфере с концентрацией кислорода менее 2-х %», вероятно, относится к ростовому эксперименту в указанной фирме, так как в перечисленных выше работах изучены кристаллы лангатата большого размера, выращенные, в том числе, и в такой газовой атмосфере.

7) Из текста диссертации осталось непонятным:

- Смысл применения элементного анализа поверхности (РФЭС - диаметр 600 мкм) или приповерхностной области изучаемого объекта (EDS - $60 \times 40 \text{ мкм}^2$, глубина 1 мкм). Для большей ясности хотелось бы увидеть обоснование применения этих методов, если эксплуатационные свойства лангатата должны определяться объемным составом, а состав кристалла меняется от центра к периферии. В скольких точках определялся состав, приведенный в табл. 29, и какой интервал отличий в составах? Что означает соотношение $\text{La/Ta} = 1.02r_3$, если $\text{Ga/Ta} = 0.98r_2$? Результаты определения соотношения La/Ga двумя методами (на одних и тех же образцах?) не совпадают (сравнить данные таблиц 29 и 30), хотя соискатель не приводит ошибки (точности) определения. Замечу, что, в силу специфики изучаемых объектов (возможность дефектности всех позиций), эти методы имеют ограниченное действие.

- О каком обнаруженном «междоузельном типе дефектов» идет речь в разделе 4.3 и какой конкретно атом может находиться в междоузлии структуры лангатата? Ответ на этот вопрос с последующим доказательством позволило бы обобщить процессы дефектообразования в кристаллах семейства лангасита, так как для двух кристаллов шихтовых составов $\text{La}_3\text{Ga}_5(\text{Zr}_{0.5}\text{Si}_{0.5})\text{O}_{14}$ и $\text{Ca}_3\text{NbGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ подтверждены структурным экспериментом междоузельные (внедренные) атомы лантана и кальция, соответственно.

- Фраза «Аномальная реакция лангатата на отжики в окислительной и восстановительной атмосферах не позволяют применить к данному кристаллу модели центров окраски, типичные для оксидных кристаллов» (вероятно, идет речь об отжиге на воздухе и в вакууме, соответственно) вызывает вопрос: Какую аномальную реакцию имеет в виду диссертант, если результаты диссертационной работы и литературные данные по изучению семейства лангасита

аналогичны, типичны и не противоречат друг другу. Причем подобная реакция на отжиги наблюдается и для кристаллов семейств граната и шеелита, характеризующиеся также большим количеством композиций.

Кстати, в тексте диссертации представлено неправильное соотношение дефектов: согласно литературным источникам (см. напр. Доморощина Е.Н. 2005), при $V_{O^{2+}} < (V_{O^{2+}}, 2e')^x$ (центр окраски) - окрашенные кристаллы, а не наоборот, как это написано в диссертации. В работе [40], на которую ссылается автор диссертации, описан отжиг кристаллов лангасита на воздухе, а не в атмосфере кислорода, как, впрочем, и в работе [64] по лангатату. Отжиг на воздухе и в атмосфере кислорода должен приводить к другим процессам, которые будут описываться разными квазихимическими реакциями. Необходимо обратить внимание, что бесцветные кристаллы лангатата могут быть как с отсутствием кислородных вакансий, так и с большим их количеством (Каурова И.А. 2010), что противоречит выводу на стр. 33, сделанному на основании литературного обзора (*Глава 1*): «Утверждается, что бесцветные кристаллы будут образовываться при полном отсутствии кислородных вакансий»

Несмотря на замечания, которое свидетельствует об интересе к работе, полученные и представленные результаты Е.В.Забелиной и суть самой диссертации позволяют сформулировать заключительную часть отзыва.

Заключение.

Диссертация является законченной научно-исследовательской работой. Поставленные цель и задачи достигнуты и решены, полученные результаты не вызывают сомнения, так как они проверены и подтверждены, самосогласованы, сопоставлены друг с другом и с известными литературными данными и не противоречат им. Автореферат диссертации, статьи и тезисы докладов правильно и полно отражают содержание диссертационной работы.

Необходимо отметить еще раз не только *востребованность, научную и особенно практическую значимость* диссертации Забелиной Е.В., но и последовательность, полноту и ясный стиль изложения материала, профессиональный аналитический анализ литературных данных и прекрасный “химический язык”. Диссертационная работа выполнена на высоком уровне, с использованием современных сертифицированных методов и методик исследования. Практически все результаты работы оригинальны и своевременно опубликованы в 16-ти рецензируемых журналах, включая журналы из перечня ВАК, а также доложены на многочисленных отечественных и международных конференциях данной направленности

Работа производит хорошее впечатление как по методологии изучения, так и по полученным результатам изучения оптических свойств лангатата, которые могут быть рекомендованы к использованию на физическом, химическом и геологическом факультетах Московского государственного университета им. М.В.Ломоносова и С. Петербургского государственного университета, Физическом институте им. П.Н.Лебедева РАН, Институте общей физики им. А.М.Прохорова РАН, на кафедре материаловедения и технологии функциональных материалов и структур Московского технологического университета, Новочеркасском политехническом университете, в Тюменском и Новосибирском государственных университетах, Институте химии СО РАН, НИИ Монокристалл (Харьков, Украина), а также на всех предприятиях, фирмах и в научно-исследовательских институтах, занимающихся получением, исследованием и применением соединений с практически-значимыми свойствами.

Диссертация соответствует требованиям пункта 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 года, паспорту специальности 01.04.07 Физика конденсированного состояния (пункты 2, 6, 7) и является **научно-квалификационной работой**, в которой на основании выполненных автором исследований *кристаллов лантан-галлиевого танталата семейства*

лангасита установлена связь оптических свойств с условиями получения и постростовой обработкой, что позволяет направленно выращивать кристаллы высокого оптического качества для многочисленных применений.

Результаты работы, их актуальность, перспективность, новизна, практическая и научная значимость, а также квалификация соискателя не оставляют сомнений о необходимости присуждения Забелиной Евгении Викторовны искомой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Диссертационная работа обсуждена на заседании кафедры материаловедения и технологии функциональных материалов и структур (МиТФМиС) ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова) 15 мая 2018 г (протокол № 8)

И.О. зав. кафедрой МиТФМиС



Ю.В.Сыров

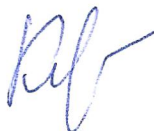
Ученый секретарь кафедры МиТФМиС



А.Д.Максимов

Отзыв составлен профессором кафедры материаловедения и технологии функциональных материалов и структур (МиТФМиС) ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова), доктором химических наук Г.М.Кузьмичевой

Проф., д.х.н.



Г.М.Кузьмичева

Адрес: Россия, Москва, 119571, пр. Вернадского, 86, ИТХТ им. М.В.Ломоносова

Телефоны: +7(495) 246 05 55 (доб.434); +7 916 600 6203

Электронная почта: galina_kuzmicheva@list.ru