

«Утверждаю»
И.о. директора Федерального
государственного бюджетного
учреждения науки Института
лазерной физики Сибирского
отделения Российской академии
наук (ИЛФ СО РАН)

доктор физ.-мат. наук

И.Ф. Шайхисламов

2023 г.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института лазерной физики Сибирского отделения Российской академии наук на диссертацию Галуцкого Валерия Викторовича **«Физико-технологическое моделирование, выращивание и свойства новых градиентных монокристаллов ниобата лития и ниобата калия»**, представленную на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.8. – Физика конденсированного состояния.

Диссертация Галуцкого В.В. посвящена решению проблем выращивания градиентных монокристаллов ниобата лития и ниобата калия, физическому и математическому моделированию оптических свойств этих кристаллов, их экспериментальному исследованию и определению перспектив создания на основе этих сред новых функциональных оптических элементов различного назначения.

Актуальность темы исследования

Обоснование и развитие технологий, направленных на получение новых нелинейно-оптических материалов и создание на их основе функциональных оптических элементов важно для квантовой электроники и

фотоники. В этой связи возможность выращивания градиентных монокристаллов ниобата лития и ниобата калия с заданными новыми оптическими свойствами может существенно расширить области их использования в нелинейно-оптических приложениях, основанных на квазифазовом синхронизме. Такие материалы обеспечивают многообещающий подход для разработки эффективных фотонных систем, основанных на преобразовании оптического излучения в оптических параметрических генераторах, и для широкополосной и многоволновой нелинейной оптики.

Задачи моделирования, теоретического и экспериментального исследования физических свойств новых градиентных нелинейно-оптических монокристаллов и развитие методов реализации их селективных свойств для эффективного нелинейно-оптического взаимодействия являются **актуальными** направлениями исследований.

Автор диссертации В.В. Галуцкий следующим образом формулирует цель и конкретные задачи своей работы. Цель диссертационной работы состоит в разработке технологии выращивания градиентных монокристаллов ниобата лития и ниобата калия, исследовании свойств градиентных сегнетоэлектрических материалов ниобата лития и ниобата калия и выявлении перспектив создания оптических функциональных элементов на их основе. Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Разработать и научно обосновать новую технологию выращивания монокристаллов ниобата лития и ниобата калия с заданными оптико-физическими свойствами при условии постоянства и переменности состава по длине кристалла. Получить по новой технологии образцы градиентных монокристаллов ниобата лития и ниобата калия, различных по стехиометрическому составу в пределах $R = 0,94...0,99$, а также при условиях

постоянства состава по K^+ или Li^+ по длине выращиваемой кристаллической булы.

2. Разработать модифицированные методики исследования оптических и нелинейно-оптических свойств градиентных кристаллов ниобата лития и ниобата калия в спектральном диапазоне от 0,3 до 3000 мкм с целью подтверждения соответствия получаемых оптических свойств тем, которые отвечают задаваемому распределению примесных центров.

3. Исследовать по разработанной методике закономерности влияния концентрационного градиента примесных центров K^+/Li^+ на оптические свойства монокристаллов ниобата лития и ниобата калия и процессы формирования в них фотонных структур.

4. Разработать физико-математическую модель градиентного нелинейно-оптического преобразователя, предназначенную для реализации дискретных математических операций, моделирования многоканальных лазерных модулей, фазочувствительного усиления оптических сигналов.

5. Исследовать с помощью разработанной модели структурные и функциональные оптические схемы построения градиентных PPLN-преобразователей.

6. Разработать новый экспериментальный преобразователь лазерного излучения на основе градиентного кристалла ниобата лития.

Структура, объем и краткое содержание разделов диссертации

Работа состоит из введения, 5 глав, заключения и списка литературы. Общий объем диссертации 252 страницы, включая 148 рисунков и 10 таблиц. Библиография включает 249 наименований на 30 страницах. По структуре и объему диссертация В.В. Галуцкого соответствует требованиям Положения ВАК к оформлению диссертаций. Изложение подчинено решению основных задач.

В первой главе диссертационного исследования представлен литературный обзор методов выращивания монокристаллов ниобата лития и

ниобата калия. Рассмотрены основные методы формирования функциональных структур в нелинейно-оптических монокристаллах и дано описание некоторых оптических и структурных свойств монокристаллов LiNbO_3 и KNbO_3 .

Вторая глава диссертации посвящена описанию методов синтеза и выращивания градиентных сегнетоэлектрических кристаллов ниобата лития и ниобата калия модифицированным способом Чохральского. В данной главе приведено моделирование ростовых процессов кристаллов ниобата лития и ниобата калия и установление закономерностей роста. Описывается методика выращивания кристаллов ниобата лития с изменением концентрации лития. Для выращивания градиентных кристаллов ниобата лития с однонаправленным и двунаправленным изменением концентрации лития используется метод Чохральского с жидкостной подпиткой с перемещением внутреннего тигля. В предложенном автором модернизированном методе выращивания, скорость перемещения внутреннего тигля учитывает скорость падения уровня расплава во внешнем тигле и соотносится с задаваемым до роста распределением параметра подпитки расплава во внутреннем тигле. В результате реализации ростовых процессов автором были получены кристаллы ниобата калия и ниобата лития с градиентом концентрации по основным компонентам, а также кристаллы с градиентом концентрации оптических примесей.

Третья глава диссертации посвящена исследованию оптических и нелинейно-оптических свойств выращенных градиентных кристаллов ниобата лития и ниобата калия. Выращенные кристаллы были исследованы различными методами, такими как: рентгеноструктурный анализ, рамановская, люминесцентная, ИК и ТГц спектроскопия. В данной главе предложен метод исследования оптических свойств выращенных градиентных кристаллов ниобата калия и ниобата лития в видимом и ИК-диапазоне, основанный на температурных исследованиях оптимальной концентрации доноров и акцепторов в кристалле. В разделе 3.2 данной

диссертации описывается исследование дисперсионных свойств выращенных материалов в ТГц-диапазоне.

В четвертой главе диссертационного исследования описывается моделирование процесса создания регулярной доменной структуры (РДС) в градиентных кристаллах ниобата лития и калия. Описан алгоритм, позволяющий получать карты величины коэрцитивного поля по поверхности пластин ниобата лития, вырезанных из градиентных кристаллов. Разработана физико-математическая модель фотонного устройства на основе преобразователя оптического излучения, который имеет активный элемент с градиентом концентрации ионов Li^+ .

В пятой главе предложена физико-математическая модель градиентного кристалла ниобата лития с РДС для преобразования излучения непрерывных лазеров во вторую гармонику с учетом температурных эффектов, связанных с двухфотонным поглощением. В результате моделирования предложено несколько видов распределения концентрации лития в поперечном сечении кристалла для достижения максимальной эффективности преобразования. В данной главе экспериментально подобраны технологические режимы изготовления волноводов в градиентном ниобате лития. В разделе 5.6 данной главы приводится экспериментальное исследование эффективности преобразования в излучение второй гармоники в градиентном элементе на основе кристалла ниобата лития с РДС.

В Заключении сформулированы основные выводы работы.

Перейдём к анализу **новизны** и **значимости** научных результатов работы. Для этого рассмотрим результаты и научные положения автора, выдвинутые им для публичной защиты:

1. Новые принципы физико-технологического способа выращивания оптических градиентных по основным компонентам монокристаллов ниобата лития и ниобата калия. Получены составы: $Li_{f(z)}Nb_{2-f(z)}O_{5-2f(z)}$, где $0,94 < f(z) < 1$

и $K_{g(z)}\text{Nb}_{2-g(z)}\text{O}_{5-2g(z)}$, где $0,95 < g(z) < 1$. Метод Чохральского с жидкостной и одновременно жидкостной и твердофазной подпиткой, основанный на кристаллизации с естественной скоростью при сочетании составов расплавов во внешнем тигле, внутреннем тигле, а также предложенная геометрия системы тиглей и расплава, при которой скорость вытягивания кристалла из расплава относительно первоначального положения уровня расплава минимальная и находится в диапазоне $0 \dots 1,5$ мм/ч.

2. Новая методика определения соотношения основных компонентов $R = \text{Li}/\text{Nb}$ в соответствии с диаграммой состояния $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$. Методика основана на системе регистрации температуры в условиях линейного изменения мощности программатора. Погрешность методики составляет: по температуре – не более 2 К, по массе – не более 0,5 мг, а температура фазового перехода определяется в интервале ошибок $1 \dots 4$ К.

3. Объяснение корреляции между температурными коэффициентами показателя преломления в ТГц-диапазоне частот ниобата лития и ниобата калия и типом оптических центров. Активирование ниобата лития традиционными лазерными ионами Yb^{3+} , Er^{3+} существенно увеличивает температурный коэффициент показателя преломления в ТГц-диапазоне $\Delta n/\Delta T$ с $0,7 \cdot 10^{-3}$ до $3,5 \cdot 10^{-3}$ K^{-1} относительно неактивированных кристаллов.

4. Результаты спектрально-кинетических исследований в температурном интервале от 300 до 473 К: установлена закономерность в увеличении интенсивности 1,5 мкм люминесценции на 15–20 % относительно интенсивности при $T = 300$ К в конгруэнтном кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Yb}_{f(z)},\text{Er}_{g(z)}$, где $f(z) = 0,012 \dots 0,006$; $g(z) = 0,0002 \dots 0,003$; z – координата вдоль оси роста, и снижение интенсивности люминесценции на 30 % относительно интенсивности при $T = 300$ К в конгруэнтном кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Er}_{h(z)}$, где $h(z) = 0,041 \dots 0,025$.

5. Макет фотонного элемента на основе градиентного PPLN, позволяющий одновременно производить преобразование сигналов на нескольких длинах волн ($\lambda = 1030 \dots 1074$ нм, $\lambda/2 = 516,3 \dots 537,5$ нм), с

градиентом концентрации ионов лития с формулой $\text{Li}_{a(x)}\text{Nb}_{b(x)}\text{O}_3$, где $a(x) = p \cdot F(x)$, где $0,97 \leq a(x) \leq 1$; $p - \text{const}$, $0,1 \leq p \leq 1$; $F(x) = -0,028(x-1)^2 + 1$; $b(x) = 2 - a(x)$; x – пространственная координата, направленная по ширине градиентного PPLN.

6. Новый оптический нелинейный элемент на основе PPLN состава $\text{Li}_{a(y)}\text{Nb}_{b(y)}\text{O}_3$, где $a(y) = p \cdot F(y)$, где $0,97 \leq a(y) \leq 1$; $p = 1$; $F(y) = -0,972 + 0,014 \cdot y$; $b(y) = 2 - a(y)$; y – пространственная координата по ширине градиентного PPLN.

7. Доказательство того, что эффективность градиентного PPLN выше, чем однородного PPLN на 20 % в интервале мощностей от 15 до 24 Вт. Градиентный PPLN сформирован из кристалла $\text{Li}_{a(x)}\text{Nb}_{2-a(x)}\text{O}_{5-2a(x)}:\text{Mg}_{b(x)}$, где $a(x) = 0,9995 \cdot (1 + \tanh(2,19 \cdot x))$; $b(x) = 0,05$.

8. Доказательство того, что при реализации логических функций $A \cdot \bar{B}$ и $\bar{B} \cdot A$ коэффициент экстинкции зависит от вида концентрационного профиля основных компонентов кристаллической матрицы у PPLN, сформированного на основе градиентных кристаллов $\text{Li}_{a(x)}\text{Nb}_{2-a(x)}\text{O}_{5-2a(x)}$, где $a(x) = 0,94 \dots 1$.

9. Обнаружение того, что величина коэффициента оптического усиления демонстрирует существенные различия (порядка 10 дБ при одинаковой мощности накачки 30 дБм) в зависимости от вида концентрационного профиля в градиентном PPLN, изготовленном из кристалла $\text{Li}_{a(x)}\text{Nb}_{2-a(x)}\text{O}_{5-2a(x)}$, где $a(x) = 0,94 \dots 1$.

В соответствующих разделах диссертации содержатся обоснования, доказательства и пояснения перечисленных выше положений. Общее, что объединяет перечисленные положения, – это то, что в каждом из них рассматриваются кристаллические оптические элементы, хотя и разного назначения, но с общим признаком. Этот общий признак – наличие того или иного градиента состава исследуемых ниобатов лития и калия, например, градиента концентрации ионов лития или калия, а также градиента концентраций примесных ионов редких земель, или градиента характеристик периодической доменной структуры, таких как градиент периода, который в

литературе и в рекламных проспектах производственных предприятий, реализующих такие элементы, называют чирпом.

В целом схема построения диссертационной работы выглядит примерно таким образом – автор рассматривает известные кристаллические оптические элементы на основе названных соединений стехиометрического или конгруэнтного состава, однородные или с периодической доменной структурой, добавляет названные выше градиенты и исследует новые свойства или преимущества оптических элементов, обусловленные такой добавкой. Следовательно, мы можем заключить, что работа обладает необходимым внутренним единством. Отдельные работы по градиентным кристаллам были известны ранее. Тем не менее, можно заключить, что автор успешно решил задачу роста кристаллов с градиентами концентраций в диапазонах, указанных в защищаемых положениях.

Возникает естественный вопрос, а нужен ли этот градиент и действительно ли он даёт новые существенные полезные свойства оптическим элементам. В своих патентах, статьях и в самой диссертации автор приводит такие доказательства, основываясь на результатах математического исследования построенных им физических моделей изучаемых оптических элементов с учетом градиента. Например, в патенте РФ № 2 614 199 «Градиентный периодически поляризованный ниобат лития», авторы Строганова, Галуцкий и др. приводят данные по эффективности генерации второй гармоники. Градиентный кристалл показал эффективность 60 процентов, стехиометрический - 20 и конгруэнтный - 17 процентов. Мы не считаем эти данные достаточно убедительными по той причине, что это не прямой эксперимент, а лишь результат математического моделирования в определенной модели. Модель - это не реальный объект, это его упрощённая копия. Стоит в модели упустить какую-то деталь, которая на первый взгляд кажется несущественной, и результат моделирования станет уже другим. Поэтому кроме моделирования нужны результаты прямых сравнительных экспериментальных исследований.

Отсутствие практической реализации предлагаемых автором элементов на основе градиентных кристаллов ниобатов лития и калия является одним из недостатков работы. В связи с этим, доказательства, представленные в 7 и 8 защищаемых положениях, представляются не совсем убедительными.

Практическая значимость работы

Автор в разделе **Введение** своей диссертации акцентирует внимание на следующих трех практически значимых результатах:

1. Разработана научно-обоснованная лабораторная технология выращивания градиентных материалов ниобата лития и ниобата калия с концентрационными профилями основных компонентов, зависящих от координаты кристалла.

2. Предложены новые функциональные оптические элементы на основе нелинейных материалов ниобата лития и ниобата калия, в которых реализованы концентрационные градиенты различных видов.

3. Экспериментально доказана эффективность градиентных материалов ниобата калия и ниобата лития для температурных, концентрационных и спектрально-кинетических характеристик в оптическом (300...2000 нм) диапазоне и в ТГц-диапазоне (0,4...1,1 ТГц).

С первой формулировкой можно согласиться. Со второй тоже, если учесть разницу смыслов двух слов: «предложены» (элементы) и «созданы». Новые функциональные оптические элементы с градиентом концентраций действительно предложены, они описаны, их модели рассчитаны. Однако, чтобы считать их созданными, необходимо экспериментально доказать их преимущество или, наоборот, неконкурентоспособность по сравнению с безградиентными элементами.

Формулировка третьего результата трудно воспринимается, она не является однозначной и требует корректировки. Не совсем ясно, что именно автор подразумевает под «эффективностью материалов ... для

температурных, концентрационных и спектрально-кинетических характеристик».

При этом необходимо отметить, что в процессе выполнения диссертационного исследования автором существенно развит ряд известных современных методов исследования, а также разработаны новые методы, эффективность которых продемонстрирована в работе. Прежде всего, речь идет о разработке научно-обоснованной лабораторной технологии выращивания градиентных материалов ниобата лития и ниобата калия с концентрационными профилями основных компонентов, зависящих от координаты кристалла.

Практическая значимость работы подтверждена 5 патентами Российской Федерации и 5 свидетельствами о государственной регистрации программ для ЭВМ.

Результаты работы целесообразно использовать в Институте физики им. Л.В. Кириенского СО РАН, Институте лазерной физики СО РАН, Институте прикладной физики имени А.В. Гапонова-Грехова РАН, Институте сильноточной электроники СО РАН и других институтах Российской академии наук и высших учебных заведениях, в рамках проводимых там исследований по направлениям нелинейной оптики, фотоники и квантовой электроники.

Другие замечания

1) В диссертационном исследовании присутствуют в большом количестве некорректные и неточные формулировки, например, в защищаемом положении 7 (стр. 10). В положении 7, видимо, подразумевается «эффективность преобразования». В четвертой главе, посвященной математическому моделированию процесса генерации второй гармоники в предлагаемых нелинейных средах, применяется терминология, отличающаяся от принятой для данной области оптики. В частности, вместо

«источник излучения накачки» автор использует термин «источник опорного сигнала».

2) На странице 99 (рис. 3.11) представлен спектр пропускания кристалла KNbO_3 , из которого видно, что кристалл прозрачен в очень широком спектральном диапазоне от 2,5 мкм (4000 см^{-1}) до 25 мкм (400 см^{-1}). При этом ИК граница диапазона прозрачности всех кислородсодержащих кристаллов обычно лежит в области 4–5,5 мкм для тонких элементов. Скорее всего, на оси X дана неверная шкала. Здесь же показан спектр поглощения этого кристалла, содержащий достаточно интенсивную спектральную линию 3507 см^{-1} . Почему этой линии нет на спектре пропускания? Почему не указана толщина кристалла, спектры которого измерялись?

3) В диссертационном исследовании присутствует путаница в списке литературы. Например, рисунок 4.2 позаимствован из работы [207], при этом в подписи рисунка указана ссылка на работу [203], а в тексте [213].

4) В последнем разделе главы 5, посвященном экспериментальному исследованию эффективности преобразования излучения накачки в излучение второй гармоники, плохо описана экспериментальная установка. В диссертации не указаны параметры нелинейного кристалла, такие как длина рабочего элемента, размер рабочей апертуры, период доменной структуры, наличие антиотражающего покрытия на торцах нелинейного элемента и, конечно же, профиль распределения концентрации ионов лития в поперечном сечении кристалла. Также не указана длительность импульсов лазера накачки. Все указанные параметры влияют на эффективность преобразования. Также в данном разделе вообще не указано, использовался ли кристалл с градиентным распределением концентрации ионов лития в поперечном сечении, или с равномерным распределением. Из данного раздела невозможно оценить действительно ли применение градиентных нелинейных элементов с РДС позволит увеличить эффективность преобразования.

5) Автор приводит в диссертации несколько фотографий экспериментальных установок и исследуемых образцов. Подобные фотографии при их надлежащем качестве могли бы украсить работу. Однако в этом случае они сделаны небрежно и свою функцию выполняют плохо. Фотографии на рис. 4.10, 4.11, 4.15 и 5.35 мелкие, тёмные или размытые, рис. 4.25 - малоинформативен. Подпись под рис. 5.2 не соответствует показанному изображению. На рис. 5.3 кривые 4 и 7 не идентифицируются.

6) На рис. 5.44 показана оптическая схема оценки эффективности преобразования градиентного PPLN. Здесь следовало бы написать не «оценки», а «измерения», а также измерить, как уже выше было отмечено, не только градиентный образец, но безградиентные образцы для сравнения в одной и той же схеме. На данной схеме есть ошибка, которую экспериментаторы обычно не делают. Лучи λ_1 и λ_2 должны отклоняться не туда, куда показано на рисунке, а к основанию призмы. Следовательно, и детектор надо переместить на соответствующее место.

7) На следующем рисунке 5.45-а показана фотография самой экспериментальной установки. К сожалению, эта фотография мелкомасштабная, не резкая, элементы схемы на фотографии не обозначены, и неразличимы. Фотография не вполне соответствует схеме, показанной на рис. 5.44. Рис. 5.45-б имеет подпись «вид экспериментального образца в момент ГВГ (генерации второй гармоники)». На самом деле изображение образца на этом рисунке занимает лишь малую его часть. Короткая зелёная линия с неоднородным распределением яркости свечения свидетельствует о генерации второй гармоники в кристалле. Возникают вопросы: Почему эта линия столь короткая? Почему свечение неравномерно по длине этой линии? На фотографии, показанной на рис. 5.45-в, по мнению автора видна модовая структура излучения второй гармоники. Пожалуй, кроме автора никто этой структуры на данной фотографии не видит.

8) Недостатком также является отсутствие цитирования и обзора разработок одного из мировых лидеров производства многочисленных

оптических элементов различного назначения на основе ниобата лития и других кристаллов, корпорации NS Photonics.

Заключение

Отмеченные недостатки и сделанные замечания являются частными и не затрагивают основных результатов работы. Содержание диссертации, научная новизна и сформулированные выводы дают основание полагать, что цель исследования достигнута, а поставленные в работе задачи успешно решены. В целом диссертация выполнена на высоком научном уровне и представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, вносящую существенный вклад в развитие актуальных научных направлений физики конденсированного состояния, связанных с синтезом градиентных монокристаллов ниобатов лития и калия, и созданием перспективных оптических функциональных элементов на их основе.

Можно утверждать, что в работе решена важная научная задача разработки технологии выращивания градиентных монокристаллов ниобата лития и ниобата калия, и физико-математического моделирования свойств нелинейно-оптических элементов различного назначения их основе.

Автореферат и публикации по теме диссертации полностью отражают ее содержание.

Работа соответствует пунктам 1, 5 и 6 паспорта научной специальности 1.3.8. – Физика конденсированного состояния. Диссертация отвечает требованиям «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842, предъявляемым к докторским диссертациям, а ее автор, Валерий Викторович Галуцкий, заслуживает присуждения ему ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния.

Диссертация Галуцкого В.В. и отзыв на неё обсуждены на семинаре Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института

лазерной физики Сибирского отделения Российской академии наук (ИЛФ СО РАН) 15 сентября 2023 года, протокол № 1.

Отзыв составили

Заведующий отделом лазерных и лучевых технологий Института лазерной физики Сибирского отделения Российской академии наук (Иркутский филиал ИЛФ СО РАН)

доктор физ.-мат. наук, доцент

e-mail: ibchief@ilph.irk.ru

В.П. Дресвянский

Главный научный сотрудник отдела лазерных и лучевых технологий Института лазерной физики Сибирского отделения Российской академии наук (Иркутский филиал ИЛФ СО РАН)

доктор физ.-мат. наук, профессор

e-mail: filial@ilph.irk.ru

Е.Ф. Мартынович

Подписи заведующего отделом лазерных и лучевых технологий доктора физ.-мат. наук, доцента Дресвянского Владимира Петровича и главного научного сотрудника отдела лазерных и лучевых технологий доктора физ.-мат. наук, профессора Мартыновича Евгения Федоровича *удостоверяю*

Ученый секретарь Иркутского филиала ИЛФ СО РАН

к.ф.-м.н. Кузнецов Андрей Викторович

e-mail: rubin@ilph.irk.ru



09.2023