

## ВІДГУК ОФІЦІЙНОГО ОПОНЕНТА

на дисертацію Яхневич Уляни Володимирівни  
«Модифікації кристалів  $\text{LiNbO}_3$  шляхом термічних обробок у присутності іонів металів для пристроїв мікро- та наносистемної техніки»  
представлену на здобуття наукового ступеня доктора філософії  
за спеціальністю 153 «Мікро- та наносистемна техніка»

### Актуальність теми дисертації

Кристал ніобату літію відомий вже декілька десятків років і сьогодні промислово виробляється в світі. Завдяки унікальним властивостям цей матеріал широко використовується в нелінійній оптиці для помноження частоти лазерів та параметричної генерації, системах запису інформації, голографії та інших. В літературі існує багато робіт присвячених як дослідженню властивостей цього кристалу в залежності від області застосування, так і вивченню процесів отримання монокристалів активованих різними домішками: кристалізація із розплавів, дифузія, іонна імплантація. Одне із застосувань ніобату літію пов'язане з розробленням мікроелектромеханічних систем (МЕМС). Очевидно, що від способу отримання кристала будуть залежати його властивості, а чітке розуміння фізики процесів, які протікають при різних методах активації кристалів різними домішками дозволить визначити шляхи вдосконалення функціональних характеристик приладів, які містять елементи ніобату літію. Тому **актуальність** роботи не викликає сумнівів.

Незважаючи на те, що сьогодні існує велика кількість публікацій присвячених дифузійному легуванню кристалів  $\text{LiNbO}_3$ , існує ряд питань щодо впливу дифузійного легування на дефектну підсистему кристала, яка суттєвим чином впливає на його властивості. Тому вибраний автором напрям дослідження є достатньо обґрунтованим, а **мета та задачі** досліджень коректно сформульовані.

Робота виконувалась відповідно до наукових проектів кафедри напівпровідникової електроніки Національного університету «Львівська політехніка»: «Модифікація та оптимізація функціональних властивостей активних елементів пристроїв на основі складних оксидних кристалів для лазерних систем діапазону 1,3-1,5 мкм» (ДБ/ЕМШ) у 2016-2017рр., № державної реєстрації 0116U004134; «Роль дефектів, дифузійних процесів та зовнішніх впливів у формуванні оксидних гетерогенних систем для функціональної електроніки» (ДБ/МЕЖА) у 2018-2020рр., № державної реєстрації 0118U000273; «Керування властивостями халькогенідних і оксидних сенсорних матеріалів шляхом термохімічної наноструктурної модифікації» (ДБ/МОДУС) у 2021р., № державної реєстрації 0121U107736; а також проектів двостороннього українсько-німецького науково-технічного співробітництва «Нанокристалічні п'єзоелектричні сполуки  $\text{LiNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$  для високо-температурних застосувань» (М/137-2019) у 2019р., № державної реєстрації 0119U103054 та (М/48-2020) у 2020 р. № державної реєстрації 0120U103658; українсько-індійського науково-технічного співробітництва «Моделювання та дослідження характеристик планарних оптичних пристроїв на основі кри-

стала ніобату літію ( $\text{LiNbO}_3$ ) для застосування в інтегральних оптичних схемах (ІОС)» (М/201-2017 ) у 2017 р. № державної реєстрації 0117U003791.

### **Найвагоміші результати дисертації та новизна**

Наукова новизна одержаних результатів обумовлена вибраним напрямом, наукові положення та висновки добре аргументовані. Отримані дані про фазовий склад поверхні ніобату літію після проведення дифузії іонів міді та встановлені дифузійні профілі в залежності від кристалографічної орієнтації. Експериментально визначені коефіцієнти дифузії іонів міді  $\text{Cu}^+$  та  $\text{Cu}^{2+}$  та отримано їх розподіл для різних кристалографічних напрямків. Теоретично встановлено оптимальні кристалографічні орієнтації пластин ніобату літію для створення актюатора точного позиціонування, який забезпечує максимальне переміщення за визначеної електричної напруги.

### **Науково - практичне значення результатів досліджень**

Відпрацьовано методологію, яка може бути застосована для вивчення просторових змін фізико-хімічних властивостей інших матеріалів. За результатами експериментальних досліджень процесів дифузії металів та математичного моделювання п'єзоелектричних властивостей створено діючий макет актюатора точного позиціонування на основі бідоменного активного елемента, виготовленого шляхом з'єднання дифузією міді двох кристалічних пластин ніобату літію з антиколінеарними векторами поляризації. Отримані результати досліджень можуть бути використанні при вдосконаленні та виготовленні елементів та пристроїв мікро- та наносистемної техніки, зокрема сенсорної електроніки та актюаторів.

У першому розділі «Особливості структури, властивості та застосування кристалів ніобату літію» зроблено літературний огляд, зокрема, представлені дані про кристалічну структура, властивості та методи вирощування монокристалів. Надана інформація про дефектну підсистему монокристалів ніобату літію конгруентного складу. Описаний вплив різних домішок на дефектну підсистему кристалів, механізми дифузійного легування іонами металів і водню.

За результатами літературного аналізу показано, що процес дифузії в кристалах ніобату літію характеризується різною швидкістю дифузії для різних кристалофізичних напрямків. Різниця швидкостей обумовлена появою неузгодженості у параметрах решітки та утворенням механічних напружень у приповерхневій області кристала. Показано, що вплинути на дефектну підсистему ніобату літію можна шляхом введення домішкових іонів у зарядовому стані, який відрізняється від зарядового стану катіонів кристала.

В другому розділі «Методики експериментальних досліджень» описані методики виготовлення зразків для дослідження, приведені методи та методики для вивчення властивостей ніобату літію. Описаний метод вирощування монокристалів, наведені режими, при яких була реалізована ди-

фузія іонів міді та заліза. Описані методика структурних дослідження, особливості вимірювання спектрів оптичного поглинання в залежності від глибини дифузії. Приведені методики вивчення піроелектричних властивостей та наноіндентування. Описаний метод дифузійного з'єднання пластин кристалів ніобату літію.

**У третьому розділі «Дослідження монокристалів  $\text{LiNbO}_3$  після термохімічних обробок у присутності іонів металів: спектри поглинання, структурні та піроелектричні властивості, профілі нанотвердості та розподіли домішки»** представлено результати дослідження просторового розподілу іонів металів у кристалі ніобіту літію після дифузії іонів міді та заліза. Вивчено поглинання ОН-груп. Отримані профілі нанотвердості та розподілу домішок в ніобаті літію після проведення дифузії. Запропонована математична модель процесів дифузії іонів міді. Вивчено вплив дифузії іонів металів на піроелектричні властивості.

Розраховані зміни концентрацій іонів міді та заліза в залежності від глибини дифузії та встановлено, що структура їх просторового розподілу обумовлена складним процесом іонного обміну. Показано, що форма та інтегральне поглинання у смузї гідроксильних груп змінюються із глибиною дифузійного шару, а залежність інтегрального поглинання ОН-груп від глибини корелює з положенням максимумів концентрацій іонів міді. Показано, що в результаті дифузійного відпалу на поверхні ніобату літію утворюються наночастинки  $\text{CuO}$ , а при збільшенні глибини дифузії  $\text{CuNb}_2\text{O}_6$  та  $\text{CuNbO}_3$ .

Показано, що зміни механічних та оптичних властивостей в залежності від глибини дифузійного шару, корелюють із розподілом домішкових іонів міді. Встановлено, що величини піроелектричних коефіцієнтів у кристалах, активованих шляхом дифузії іонами міді та заліза, збільшуються.

**В четвертому розділі «Моделювання, виготовлення та випробування актюатора точного позиціонування на основі бідоменного кристалу ніобату літію»** приведені дані про характеристики актюатора точного позиціонування на основі бідоменного активного елементу, створеного дифузійним з'єднанням двох кристалічних пластин ніобату літію з антиколінеарними векторами поляризації та плівкою міді на одній із пластин. За результатами дослідження спектрів мікро-раманівського розсіювання вздовж лінії, перпендикулярної до межі з'єднання двох пластин, встановлено, що відмінності у спектрах, пов'язані із дифузією іонів міді в кристалі, спостерігаються на ділянці шириною 14 мкм, яка містить межу з'єднання. За результатами вимірювання температурної залежності електропровідності встановлена подібність цих залежностей, що говорить про однорідність отриманих структур.

Проведено моделювання роботи актюатора. Встановлено, що залежність величини зміщення від прикладеної різниці потенціалів є лінійною. Це вказує на перспективність застосування актюаторів на основі бідоменного кристала ніобату літію в МЕМС. Створено макет актюатора точного позиці-

ювання на основі біморфної структури  $\text{LiNbO}_3$ . Визначені оптимальні кристалографічні орієнтації пластин актюатора, при яких забезпечується його найбільше зміщення.

Показано, що використання оптимальної конфігурації пластин актюатора дозволяє суттєво збільшити величину його зміщення (при фіксованих геометричних розмірах та величині прикладеної напруги) у порівнянні із реалізованою конструкцією актюатора: у 26 разів для  $\text{LiNbO}_3$  та у 4,6 разів для  $\text{LiTaO}_3$ . У порівнянні з актюатором, реалізованим на пластинах, які виготовляються комерційно, це збільшення становить приблизно 11 % для  $\text{LiNbO}_3$  та 67 % для  $\text{LiTaO}_3$ .

### **Ступінь обґрунтованості та достовірність наукових положень і висновків дисертації**

Дисертація Яхневич У. В. є логічно обґрунтованою та завершеною науковою працею, яка містить нові результати. Загальний обсяг дисертації 158 сторінок, із яких 108 сторінок основного тексту, 57 рисунків, 7 таблиць та 2 додатки. Перелік посилань складається із 132 найменувань.

Основні результати дисертаційної роботи повністю опубліковані у фахових періодичних виданнях. При проведенні досліджень були використані апробовані сучасні методи та методики. Обробку і аналіз експериментальних даних здійснено з використанням сучасних уявлень про властивості кристалів, що добре узгоджується з відомими літературними даними. Таким чином, **обґрунтованість та достовірність** одержаних наукових результатів та сформульованих висновків дисертації на їх основі не викликає сумнівів. **Апробація роботи** відбулася на спеціалізованих національних та міжнародних конференціях. Публікації автора (13 статей у періодичних фахових наукових виданнях, 5 праць в матеріалах конференцій, 19 тез доповідей) повністю відображають результати роботи. Анотація дисертації відповідає її змісту та містить основні наукові результати. Довідка про результати перевірки на академічний плагіат рукопису дисертації Яхневич У. В. однозначно свідчить про **відсутність порушення академічної доброчесності**.

### **Зауваження щодо дисертації**

Але в дисертації Яхневич У.В. є певні недоліки.

1. В дисертації не відображено, чи використовувалися інші методи, крім оптичного поглинання, для визначення концентрації міді та заліза в ніобаті літію.
2. В дисертації запропоновано метод створення актюатора точного позиціонування на основі дифузійного з'єднання двох пластин кристала, одна із яких має нанесену плівку міді заданої товщини. Чи не було би кращим дифузійно з'єднувати дві пластини, які вже містять домішку міді у відповідній кількості?
3. Назва розділу 2.3 «Структурні дослідження», як і текст цього розділу не відображає у повній мірі методику досліджень з використан-

ням рентгенівської дифракції. Із тексту розділу 3.3 стає ясно, що мова йде про якісний фазовий аналіз поверхні кристалів та зйомку в геометрії « $\theta$ - $2\theta$ ». В назві розділу 3.3 було би краще використати фразу «якісний фазовий аналіз», ніж «структурні властивості».

4. В дисертації використовуються не зовсім вдалі терміни. Наприклад:
- «позитивна модифікація» (стор. 33), оскільки термін «модифікація» припускає поліпшення характеристик, а не погіршення;
  - «широкий інтервал молярного відсотка» (стор. 37), замість «в широкому інтервалі концентрацій»;
  - «росте конгруентно» (стор. 41), замість «плавиться конгруентно та кристалізується без фазових перетворень».
- Також в дисертації присутні похибки друку.

Наведені зауваження не мають принципового характеру та не впливають на загальну позитивну оцінку дисертації.

Вважаю, що дисертація Яхневич Я.В. «Модифікації кристалів  $\text{LiNbO}_3$  шляхом термічних обробок у присутності іонів металів для пристроїв мікро- та наносистемної техніки» є завершеною науковою працею. Робота відповідає вимогам наказу МОН України №40 від 12.01.2017 «Про затвердження вимог до оформлення дисертацій», Тимчасовому порядку присудження ступеня доктора філософії, затвердженого Постановою №167 Кабінету Міністрів України від 6 березня 2019 року, а здобувач Яхневич Уляна Володимирівна, заслуговує на присудження їй наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 153 «Мікро- та наносистемна техніка».

Офіційний опонент, доктор технічних наук,  
старший дослідник, старший науковий співробітник  
відділу лазерних та оптичних кристалів  
Інституту монокристалів НАН України



О. М. Шеховцов

Підпис с.н.с О. М. Шеховцова засвідчую,  
вчений секретар Інституту монокристалів НАН України  
к.ф.-м.н.



К. М. Кулик