

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Бобревой Любови Александровны

«Физико-химические основы технологий оптически высокосовершенных номинально чистых и легированных нелинейно-оптических монокристаллов ниобата лития с низким эффектом фоторефракции», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 – Технология неорганических веществ.

Актуальность работы Диссертационная работа Бобревой Любови Александровны посвящена разработке основ технологий создания высокосовершенных кристаллов ниобата лития и направлена на создание универсальных методов контроля качества получаемых кристаллов, а также на установление взаимосвязей между методами получения и составом монокристаллического ниобата лития и его структурой и физическими характеристиками. Необходимо подчеркнуть, что оптические материалы на основе ниобата лития являются крайне востребованными для ряда практически важных применений, включая использование в составе телекоммуникационного оборудования, для изготовления элементов интегральной оптики. Учитывая требования к такого рода кристаллам, детальный анализ их структуры, включая тип и концентрацию дефектов структуры, является одной из ключевых задач, решение которых способствует созданию монокристаллических материалов с улучшенными функциональными характеристиками. Таким образом, данная диссертационная работа является актуальной в части развития конкурентоспособных отечественных высокотехнологичных производств, нацелена на решения ряда задач, сформулированных в Стратегии научно-технологического развития Российской Федерации (переход к передовым цифровым, интеллектуальным производственным технологиям, роботизированным системам, новым материалам и способам конструирования, создание систем обработки больших объемов данных, машинного обучения и искусственного интеллекта; связанность территории Российской Федерации за счет создания интеллектуальных транспортных и телекоммуникационных систем, а также занятия и удержания лидерских позиций в создании международных транспортно-логистических систем, освоении и использовании космического и воздушного пространства, Мирового океана, Арктики и Антарктики).

В целом, не будет преувеличением сказать, что представленное диссертационное исследование является важной частью масштабных работ, проводимых в том числе на базе ИХТРЭМС КНЦ РАН, направленных на решение одной из ключевых проблем современного материаловедения нанокристаллических оптических материалов.

Цель работы и задачи, которые были успешно решены в представленной работе, сформулированы четко и лаконично.

Научная новизна Наиболее важным достижением представленной работы является использование метода ИК-спектроскопии поглощения для установления структуры дефектов (ОН-групп) близких к стехиометрическому составу кристаллов LiNbO_3 , полученных по различным отечественным технологиям, проведено сопоставление структуры дефектов различных монокристаллов ниобата лития, в том числе зарубежных аналогов. В работе впервые выполнено комплексное исследование ряда монокристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$, $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ с различным содержанием легирующего элемента, полученных по

технологиям прямого легирования расплава и по технологии, основанной на использовании шихты, содержащей легированный пентаоксид диниобия с использованием методов ИК-спектроскопии поглощения, спектроскопии комбинационного рассеяния света, фотоиндуцированного рассеяния света, лазерной коноскопии, оптической спектроскопии, позволившее сопоставить дефектность, композиционную однородность и фоторефрактивные свойства таких монокристаллов. Впервые выполнен анализ особенностей вхождения легирующих катионов для ряда монокристаллов двойного легирования, включая $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}:\text{Fe}$, $\text{LiNbO}_3:\text{Y}:\text{Mg}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}:\text{Mg}$, полученных по технологии прямого легирования расплава.

Высокая практическая значимость работы обусловлена тем, что в ней сформулирован точный спектроскопический критерий соответствия кристаллов ниобата лития высокосоввершенным кристаллам стехиометрического состава. Указанный критерий основан на анализе тонких особенностей ИК-спектров поглощения и спектров комбинационного рассеяния света. Важным результатом исследования является установление преимуществ технологии прямого легирования кристалла перед технологией гомогенного легирования пентаоксида диниобия с применением органических растворителей, в части получения кристаллов с пониженной концентрацией ОН-групп и улучшенной оптической однородностью. Выявлено влияние легирующих примесей (Mg, Zn, Fe, Gd, Y) на концентрацию ОН-групп и вид комплексных дефектов в структуре кристаллов LiNbO_3 , полученных по технологиям прямого легирования расплава и по технологии, использующей гомогенное легирование пентаоксида диниобия.

Достоверность полученных в работе данных подтверждена взаимосогласующимися результатами анализа состава, структуры и оптических свойств ряда монокристаллов, полученных с использованием различных технологий, а также сопоставлением полученных автором данных с имеющимися в научной литературе сведениями о тонкой структуре и физических характеристиках монокристаллических материалов на основе ниобата лития. Достоверность полученных данных также подтверждена наличием у диссертанта по теме работы ряда публикаций в рецензируемых научных журналах, в том числе, в признанных изданиях «Неорганические материалы», «Журнал структурной химии», «Журнал прикладной спектроскопии» и др.

Полученные результаты используются в учебном процессе при чтении курсов лекций «Технология неорганических веществ» и «Фундаментальные научные основы технологии монокристаллических и керамических материалов электронной техники» в Мурманском техническом университете при подготовке магистров по специальности «Химия». Помимо этого, результаты исследования непременно найдут использование при подготовке учебных программ лекционных курсов для студентов Химического факультета и Факультета наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова, Московского технологического университета (МИТХТ им. М.В. Ломоносова), РХТУ им. Д.И. Менделеева и др.

Текст диссертации изложен на 189 страницах. Список использованной литературы содержит 239 наименований. Автореферат диссертации, а также публикации автора полностью отражают содержание диссертации. Структура диссертации является традиционной. Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения, выводов, списка использованной литературы. Для диссертации характерно четкое изложение материала, а также корректная интерпретация экспериментальных данных и теоретических обобщений.

После каждой главы даны краткие выводы, в которых подводятся основные итоги и делаются необходимые обобщения. Работа логически выстроена, написана грамотным научным языком, аккуратно оформлена, ее текст практически не содержит опечаток или ошибок. В целом, работа позволяет охарактеризовать автора как высококвалифицированного специалиста, способного планировать и решать сложные научные задачи на современном уровне.

В первой главе обобщены имеющиеся данные о методах получения и структуре номинально чистых и легированных монокристаллов ниобата лития, рассмотрены фазовые диаграммы соответствующих систем, особенности кристаллической структуры и структуры дефектов, изложены основы технологий приготовления шихты и выращивания монокристаллов LiNbO_3 методом Чохральского. Обоснована цель и задачи диссертационного исследования.

Во второй главе приведено подробное описание методов получения конкретных объектов исследования, а также методов анализа состава, структуры и свойств полученных монокристаллов.

В третьей главе проанализирована стехиометрия номинально чистых монокристаллов ниобата лития, полученных по различным технологиям. Проведен анализ однородности структуры полученных номинально чистых монокристаллов.

В четвертой и пятой главах рассмотрено влияние технологий легирования на комплексные дефекты, обусловленные наличием ОН-групп, композиционную однородность и оптические характеристики монокристаллов ниобата лития, легированных магнием и цинком, соответственно. Выявлены особенности химического состава легированных кристаллов на структуру дефектов, обусловленных наличием ОН-групп.

Шестая глава посвящена рассмотрению структуры кристаллов ниобата лития двойного легирования и дополнительно содержащих ионы железа, иттрия и гадолиния.

В ходе ознакомления с текстом диссертационной работы, у оппонента возник ряд замечаний, которые носят в значительной степени рекомендательный и дискуссионный характер:

1. В работе проведен тщательный анализ структуры дефектов, присутствующих в кристаллах ниобата лития и включающих в себя химически связанную воду (ОН-группы). Небезынтересным является вопрос о стабильности структуры дефектов во времени. В частности, учитывая значительный объем анализируемых кристаллов, насколько установленная в работе структура может считаться равновесной? Можно ли сделать оценку распределения таких дефектов по объему кристалла, оценить величину вклада поверхностных ОН-групп в общее содержание химически связанной воды? С точки зрения практического применения важным представляется вопрос, касающийся изменения структуры таких дефектов при отжиге кристаллов (в результате термической обработки или воздействия лазерного излучения).
2. В работе использован комплекс методов, позволивший успешно решить ряд задач диссертационного исследования, включая ИК-спектроскопию, КР-спектроскопию, оптические методы. К сожалению, в работе недостаточно обсуждены данные, характеризующие химический состав конкретных исследованных автором кристаллов ниобата лития. В частности, это касается мольного отношения лития к

ниобию в монокристаллах (в т.ч. в части однородности распределения лития и легирующих элементов по объему кристалла). С точки зрения детального анализа состава и структуры кристаллов ценную информацию могло бы дать определение степени окисления ниобия и железа (например, методом РФЭС). Кроме того, информацию о структуре и природе дефектов в кристаллах ниобата лития могли бы дать измерения проводимости, а также анализ диэлектрических характеристик.

3. Какую погрешность обеспечивает расчет концентрации ОН-групп методом Клавира? Данное замечание является существенным в части определения концентрации ОН-групп в составе монокристаллов ниобата лития.
4. В работе утверждается (в частности, на стр. 103 диссертации), что в монокристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ могут присутствовать органические примеси, в частности, диметиламины карбоновых кислот. Данное утверждение снабжено ссылкой на работу 10.7868/S0044457X14030179 (№152 в списке цитируемой литературы). В то же время, в процитированной работе отсутствуют соответствующие экспериментальные данные. С химической точки зрения выдвинутое автором предположение о примесях органических соединений в монокристаллах является маловероятным.
5. В работе проведен тщательный анализ структуры дефектов, присутствующих в кристаллах ниобата лития и включающих в себя химически связанную воду (ОН-группы). Небезынтересным является вопрос о стабильности структуры дефектов во времени. В частности, учитывая значительный объем анализируемых кристаллов, насколько установленная в работе структура может считаться равновесной? Можно ли сделать оценку распределения таких дефектов по объему кристалла, оценить величину вклада поверхностных ОН-групп в общее содержание химически связанной воды? С точки зрения практического применения важным представляется вопрос, касающийся изменения структуры таких дефектов при отжиге кристаллов (в результате термической обработки или воздействия лазерного излучения).
6. К сожалению, в работе не приведены данные рентгеноструктурного анализа полученных кристаллов. Такие данные могли бы подтвердить состав полученных легированных кристаллов, а также дать дополнительную информацию о составе ниобата лития, легированного оксидом магния с концентрацией более 5.5 мольн.%, где вероятно формирование кристаллических ниобатов магния (стр. 95 диссертации).
7. В работе не приведены данные о границах существования твердых растворов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$; $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ и др.

В то же время, сделанные замечания не снижают общей высокой оценки работы, и преследуют своей целью плодотворную дискуссию по материалам представленного исследования.

Диссертация Бобревой Любви Александровны «Физико-химические основы технологий оптически высокосовершенных номинально чистых и легированных нелинейно-оптических монокристаллов ниобата лития с низким эффектом фоторефракции» является завершенной научно-квалификационной работой. Диссертация выполнена на высоком научном уровне, содержит большой объем исследований, выводы убедительно обоснованы. Диссертационная работа соответствует пункту 2 формулы специальности 05.17.01 -

«Технология неорганических веществ» «Технологические процессы (химические, физические и механические) изменения состава, состояния, свойств, формы сырья, материала в производстве неорганических продуктов», пункту 1 области исследований «Химические и физико-химические основы технологических процессов: химический состав и свойства веществ, термодинамика и кинетика химических и межфазных превращений», пункту 6 области исследований «Свойства сырья и материалов, закономерности технологических процессов для разработки, технологических расчетов, проектирования и управления химико-технологическими процессами и производствами». По актуальности, научной новизне, практической значимости, достоверности и обоснованности результатов и сделанных выводов диссертация соответствует требованиям, предъявляемым пунктом 9-11 «Положения № 842 о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Правительством Российской Федерации 24.09.2013. г (редакция от 28.08.2017). Бобрева Любовь Александровна заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 - «Технология неорганических веществ».

Согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета и их дальнейшую обработку.

Официальный оппонент, кандидат химических наук (специальность 02.00.01 – Неорганическая химия), ведущий научный сотрудник лаборатории синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН)

10.02.2021

Баранчиков Александр Евгеньевич

Адрес: г. Москва, 119991, Ленинский проспект, 31

Тел.: +7(495)633-85-34

Адрес электронной почты: a.baranchikov@yandex.ru

Подпись кандидата химических наук, ведущего научного сотрудника лаборатории синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН) Баранчикова Александра Евгеньевича заверяю.



СВЕДЕНИЯ

об официальном оппоненте по диссертации Бобревой Любови Александровны «Физико-химические основы технологий оптически высокосовершенных номинально чистых и легированных нелинейно-оптических монокристаллов ниобата лития с низким эффектом фоторефракции», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 – Технология неорганических веществ.

Ф.И.О.: Баранчиков Александр Евгеньевич

Ученая степень: кандидат химических наук

Ученое звание: б/з

Отрасль науки: химия

Научная(ые) специальность(и): 02.00.01 – Неорганическая химия

Должность: ведущий научный сотрудник

Место работы: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

Адрес места работы: г. Москва, Ленинский пр-кт, д. 31

Тел.: +7-916-1930455

E-mail: a.baranchikov@yandex.ru

Список основных научных публикаций в соответствующей научной области:

1. A.V. Agafonov, A.S. Krayev, O.I. Davydova, K.V. Ivanov, T.O. Shekunova, A.E. Baranchikov, O.S. Ivanova, L.P. Borilo, A.V. Garshev, V.V. Kozik, V.K. Ivanov. Nanocrystalline ceria: A novel material for electrorheological fluids // RSC Adv. 2016. V.6. P.88851–88858. DOI: 10.1039/C6RA15095K
2. N.M. Zholobak, A.L. Popov, A.B. Shcherbakov, N.R. Popova, M.M. Guzyk, V.P. Antonovich, A.V. Yegorova, Y.V. Scrypnets, I.I. Leonenko, A.Ye. Baranchikov, V.K. Ivanov. Facile fabrication of luminescent organic dots by the thermolysis of citric acid in the urea melt, and their use for cell staining and polyelectrolyte microcapsule labelling // Beilstein J. Nanotechnol. 2016. V.7. P.1905–1917. DOI: 10.3762/bjnano.7.182
3. S.A. Lermontov, N.A. Sipyagina, A.N. Malkova, A.E. Baranchikov, V.K. Ivanov. Chiral lactate-modified silica aerogels // Micropor. Mesopor. Mat. 2017. V.237. P.127–131. DOI: 10.1016/j.micromeso.2016.09.018
4. A.D. Yaprntsev, A.Yu. Bykov, A.E. Baranchikov, K.Yu. Zhizhin, V.K. Ivanov, N.T. Kuznetsov. *closo*-Dodecaborate intercalated yttrium hydroxide as a first example of boron cluster anion-containing layered inorganic substances // Inorg. Chem. 2017. V.56. P.3421–3428. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b02948
5. Yorov Kh.E., Shekunova T.O., Baranchikov A.E., Kopitsa G.P., Almásy L., Skogareva L.S., Kozik V.V., Malkova A.N., Lermontov S.A., Ivanov V.K. First rare-earth phosphate aerogel: sol-gel synthesis of monolithic ceric hydrogen phosphate aerogel // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2018. V.85(3). P.574–584. DOI: 10.1007/s10971-018-4584-3
6. Kh.E. Yorov, A.D. Yaprntsev, A.E. Baranchikov, T.V. Khamova, E.A. Straumal, S.A. Lermontov, V.K. Ivanov. Luminescent alumina-based aerogels modified with tris(8-hydroxyquinolino)aluminium // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2018. V.86. P.400–409. DOI: 10.1007/s10971-018-4647-5
7. T.O. Shekunova, S.Ya. Istomin, A.V. Mironov, A.E. Baranchikov, A.D. Yaprntsev, A.A. Galstyan, N.P. Simonenko, A.A. Gippius, S.V. Zhurenko, T.B. Shatalova, L.S. Skogareva, V.K. Ivanov. Crystallization pathways of cerium(IV) phosphates under hydrothermal conditions: A search for new phases with a tunnel structure // Eur. J. Inorg. Chem. 2019. V.2019(27). P.3242–3248. DOI:10.1002/ejic.201801182
8. A.D. Yaprntsev, K.B. Ustinovich, A.A. Rodina, V.A. Lebedev, O.I. Pokrovskiy, K.E. Yorov, A.V. Gavrikov, A.E. Baranchikov, V.K. Ivanov. Exfoliation of layered yttrium hydroxide by rapid expansion of supercritical suspensions // J. Supercrit. Fluids. 2019. V.150. P.40–48. DOI: 10.1016/j.supflu.2019.04.012
9. A.V. Agafonov, A.S. Kraev, M.A. Teplonogova, A.E. Baranchikov, V.K. Ivanov. First MnO₂-based electrorheological fluids: High response at low filler concentration // Rheol. Acta. 2019. V.58. P.719–828. DOI: 10.1007/s00397-019-01175-7

10. Япрынцева А.Д., Баранчиков А.Е., Иванов В.К. Слоистые гидроксиды РЗЭ: новый класс слоистых анионообменных неорганических материалов // Успехи химии. 2020. Т.89. №6. С.629–666. DOI: 10.1070/RCR4920
11. B. Han, A.V. Khoroshilov, A.V. Tyurin, A.E. Baranchikov, M.I. Razumov, O.S. Ivanova, K.S. Gavrichev, V.K. Ivanov. WO₃ thermodynamic properties at 80–1256 K revisited // J. Therm. Anal. Calorim. 2020. V.142(4). P.1533-1543. DOI: 10.1007/s10973-020-09345-z
12. T.O. Kozlova, A.E. Baranchikov, D.A. Kozlov, A.V. Gavrikov, G.P. Kopitsa, A.D. Yapyrintsev, K.B. Ustinovich, A. Chennevière, V.K. Ivanov. 1D ceric hydrogen phosphate aerogels: noncarbonaceous ultra-flyweight monolithic aerogels // ACS Omega. 2020. V.5(28). P.17592–17600. DOI: 10.1021/acsomega.0c02061 {Cover picture: Supplementary cover}
13. T.O. Kozlova, A.V. Mironov, S.Y. Istomin, K.V. Birichevskaya, A.A. Gippius, S.V. Zhurenko, T.B. Shatalova, A.E. Baranchikov, V.K. Ivanov. Meet the cerium(IV) phosphate sisters: Ce^{IV}(OH)PO₄ and Ce^{IV}₂O(PO₄)₂ // Chem. Eur. J. 2020. V.26(53). P.12188–12193. DOI: 10.1002/chem.202002527
14. A.V. Agafonov, A.S. Kraev, A.A. Egorova, A.E. Baranchikov, S.A. Kozyukhin, V.K. Ivanov. Polydimethylsiloxane elastomers filled with rod-like α-MnO₂ nanoparticles: An interplay of structure and electrorheological performance // Polymers. 2020. V.12(12). 2810. DOI: 10.3390/polym12122810
15. B. Matović, J. Luković, D. Zagorac, O.S. Ivanova, A.E. Baranchikov, T.O. Shekunova, K.E. Yarov, O.M. Gajtko, L. Yang, M.N. Rumyantseva, V.K. Ivanov. Crystalline WO₃ nanoparticles for NO₂ sensing // Proc. Appl. Ceram. 2020. V.14(4). P.282–292. DOI: 10.2298/PAC2004282M

Основание: Приказ Минобрнауки РФ № 326 от 16 апреля 2014 г, п. 10

Официальный оппонент:

кандидат химических наук (специальность 02.00.01 – Неорганическая химия), ведущий научный сотрудник лаборатории синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН)

10.02.2021

Баранчиков А.Е.

119991, г. Москва, Ленинский проспект, 31,
+7(495)633-85-34, a.baranchikov@yandex.ru

Подпись кандидата химических наук, ведущего научного сотрудника лаборатории синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН) Баранчикова Александра Евгеньевича заверяю

Подпись руки _____
УДОСТОВЕРЯЮ
Зав. протокольным
отд. ИОНХ РАН

