

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 212.166.01, СОЗДАННОГО
НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО АВТОНОМНОГО
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ НИЖЕГОРОДСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. Н.И. ЛОБАЧЕВСКОГО»
МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ,
ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 10.10.2018 № 5

О присуждении Волковой Татьяне Викторовне, гражданке Российской Федерации, ученой степени кандидата физико-математических наук.

Диссертация «Влияние фазового состава и локальной кристаллической структуры на транспортные свойства твердых растворов ZrO_2 - Y_2O_3 - Eu_2O_3 и ZrO_2 - Gd_2O_3 - Eu_2O_3 » по специальности 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния» – принята к защите 4 июля 2018 г. (протокол заседания № 2) диссертационным советом Д212.166.01, созданным на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, 603950, г. Нижний Новгород, просп. Гагарина, 23, приказ от 11.04.2012 г. №105/нк о создании диссертационного совета.

Соискатель Волкова Татьяна Викторовна, 1992 года рождения, в 2014 году окончила федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева» по специальности "Физика", освоила программу подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре федерального

государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева» (срок обучения 01.09.2014 – 31.08.2018), работает в должности младшего научного сотрудника лаборатории оптической спектроскопии лазерных материалов Института физики и химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Диссертация выполнена на кафедре общей физики в Институте физики и химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Научный руководитель – доктор физико-математических наук, профессор, Рябочкина Полина Анатольевна, главный научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории оптической спектроскопии лазерных материалов Института физики и химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева».

Официальные оппоненты:

1. Семашко Вадим Владимирович, доктор физико-математических наук, доцент, ведущий научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории магнитной радиоспектроскопии и квантовой электроники им. С.А. Альтшулера Института физики федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет»,

2. Бурмистров Илья Николаевич, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории спектроскопии дефектных структур федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт физики твердого тела Российской академии наук

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт спектроскопии Российской академии наук (ФГБУН Институт спектроскопии РАН, г. Москва, г. Троицк) – в своем положительном отзыве, составленном и подписанном Чукалиной Еленой Петровной, кандидатом физико-математических наук, старшим научным сотрудником отдела спектроскопии твердого тела, и утвержденном Задковым Виктором Николаевичем, доктором физико-математических наук, профессором, директором ФГБУН Институт спектроскопии РАН, указала, что рецензируемая диссертационная работа посвящена исследованию актуальных для практических применений монокристаллов на основе диоксида циркония. Отмечено, что «диссертация представляет собой законченную научно-исследовательскую работу, в которой представлено исследование особенностей фазового состава, локальной кристаллической структуры монокристаллов твердых растворов $ZrO_2-R_2O_3$ ($R - Y, Gd$) с различной концентрацией оксида-стабилизатора Y_2O_3 и Gd_2O_3 для выяснения механизмов, влияющих на ионную проводимость этих материалов». «Обоснованность и достоверность основных выводов диссертации не вызывает сомнений и определяется корректным применением апробированных в научной практике исследовательских методов, передовой экспериментальной техникой, взаимодополняющим характером проведённых исследований, тщательным анализом полученных результатов». «Полученные в диссертационной работе результаты имеют важное значение при выборе оптимальных составов твердых растворов на основе диоксида циркония для их применения в качестве твердого электролита для твердооксидных топливных элементов. Основные результаты диссертации были представлены в 10 докладах на международных и всероссийских конференциях, опубликованы в 3 статьях в реферируемых журналах, которые входят в Перечень ВАК. Автореферат достаточно полно отражает содержание диссертации». «Диссертационная работа «Влияние фазового состава и локальной кристаллической структуры на транспортные свойства твердых растворов $ZrO_2-Y_2O_3-Eu_2O_3$ и $ZrO_2-Gd_2O_3-Eu_2O_3$ » удовлетворяет всем критериям, предъявляемым к кандидатским диссертациям в

соответствии с п. 9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор – Волкова Татьяна Викторовна заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – «физика конденсированного состояния».

Соискатель имеет 24 опубликованные работы, в том числе по теме диссертации опубликовано 13 работ, из них 3 статьи в журналах, включенных в Перечень ВАК РФ, в том числе индексируемых международными библиографическими базами Web of Science и Scopus, и 10 публикаций в сборниках трудов и тезисов докладов на российских и международных научных конференциях. Диссертантом в этих работах выполнены исследования особенностей структуры и спектрально-люминесцентных свойств кристаллов частично стабилизированного и стабилизированного диоксида циркония, легированных ионами Eu^{3+} . Представлены результаты исследований транспортных характеристик данных кристаллов.

Личный вклад соискателя в опубликованные по теме диссертации работы является определяющим.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Borik, M.A. Spectroscopy of optical centers of Eu^{3+} ions in partially stabilized and stabilized zirconium crystals / M.A. Borik, **T.V. Volkova**, E.E. Lomonova, V.A. Myzina, P.A. Ryabochkina, N.Yu. Tabachkova, A.N. Chabushkin // Optics and spectroscopy. – 2017. – V. 122. – P. 580-587.
2. Borik, M.A. The impact of structural changes in $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ solid solution crystals grown by directional crystallization of the melt on their transport characteristics / M.A. Borik, S.I. Bredikhin, V.T. Bublik, A.V. Kulebyakin, I.E. Kuritsyna, E.E. Lomonova, F.O. Milovich, V.A. Myzina, V.V. Osiko, P.A. Ryabochkina, N.Yu. Tabachkova, **T.V. Volkova** // Material letters. – 2017. – V. 205. – P. 186-189.
3. Borik, M.A. Spectroscopy of optical centers of Eu^{3+} ions in $\text{ZrO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$ crystals / M.A. Borik, **T.V. Volkova**, E.E. Lomonova, V.A. Myzina, P.A. Ryabochkina, N.Yu. Tabachkova, A.N. Chabushkin, V.M. Kyashkin // Journal of luminescence. – 2018. – V. 200. – P. 66-73.

Сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации, **достоверны**.

На автореферат диссертации поступило 6 отзывов.

Все отзывы положительные:

1) Гурин Нектарий Тимофеевич, доктор физико-математических наук, профессор, аслуженный работник высшей школы Российской Федерации, заведующий кафедрой радиофизики и электроники Ульяновского государственного университета, в своем отзыве на автореферат диссертации отмечает новизну, значимость и актуальность проведенных в ходе диссертационной работы исследований.

Отзыв Гурина Н.Т. содержит замечания:

- 1) Отсутствие в автореферате информации о погрешности измерения спектров люминесценции исследуемых твердых растворов не позволяет однозначно разделить спектральные кривые на рис. 4 автореферата.
- 2) С учетом малого количества экспериментальных точек вывод о наличии одного максимума и его положения на зависимостях ионной проводимости от концентрации оксида-стабилизатора (рис. 8) обоснован недостаточно убедительно.

2) Камалова Дина Илевна, доктор физико-математических наук, профессор кафедры оптики и нанофотоники Казанского (Приволжского) федерального университета, в своем отзыве на автореферат диссертации отмечает, что «диссертационная работа выполнена на достаточно высоком уровне с использованием современных экспериментальных методов исследования и научного оборудования». В отзыве отмечается практическая значимость: «...результаты исследований, полученные в диссертационной работе, будут использованы специалистами при выборе оптимальных составов твердых растворов на основе диоксида циркония для их применения в среднетемпературных твердооксидных топливных элементах, создание которых

способствует решению экологических проблем в энергетике и на транспорте».

Отзыв не содержит замечаний.

3) Федоров Павел Павлович, доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН, в своем отзыве на автореферат диссертации отмечает, что «...судя по автореферату, диссертационная работа соответствует требованиям пункта 9 Положения о присуждении ученых степеней, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – «физика конденсированного состояния».

Отзыв содержит следующие замечания:

- 1) Полное отсутствие сравнения полученных результатов с данными многочисленных исследований транспортных характеристик этих систем, а также – обсуждения полученных результатов в рамках предложенных ранее моделей ионной проводимости.
- 2) На стр. 10 (4-й абзац) присутствует неясное утверждение: «линия дифрактограммы, характерная для кубической фазы, является ассиметричной». Неясно, какая именно линия имеется ввиду. Кроме того, наличие примеси тетрагональной фазы должно деформировать все линии на рентгенограммах.

4) Каныгина Ольга Николаевна, доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры общей физики Оренбургского государственного университета, в своем отзыве на автореферат диссертации отмечает «большую по объему и сложности экспериментальную работу, сделанную диссертанткой». Отзыв содержит следующее замечание: «...чрезвычайно скупое описание результатов, полученных методом просвечивающей электронной микроскопии, и отсутствие изображений двойниковых структур».

5) Свиридова Татьяна Александровна, кандидат физико-математических наук, научный сотрудник центра композиционных материалов Национального исследовательского технологического университета «МИСиС», в своем отзыве на автореферат диссертации отмечает, что «текст автореферата диссертации Волковой Т.В. отличается ясностью изложения и несомненно представляет

интерес как с научной, так и с практической точки зрения». В отзыве в качестве недостатка автореферата отмечается «использование в названии образцов нераскрытой в тексте системы обозначений».

6) Исаев Владислав Андреевич, доктор физико-математических наук, доцент, заместитель декана по научной работе, заведующий кафедрой теоретической физики и компьютерных технологий физико-технического факультета Кубанского государственного университета, в своем отзыве на автореферат диссертации отмечает, что «поставленная в работе цель исследования особенностей фазового состава, локальной кристаллической структуры монокристаллов твердых растворов $ZrO_2-R_2O_3$ ($R - Y, Gd$), и их влияния на ионную проводимость данных материалов, автором решена, что делает диссертацию законченным научным исследованием». В отзыве отмечается, что «обработка экспериментальных люминесцентных, спектральных характеристик и данных о транспортных свойствах кристаллов показывает глубокое понимание природы процессов и владение соответствующим математическим аппаратом». «Результаты исследований автора имеют высокую научную ценность и практическое значение для развития люминесцентной техники».

Отзыв содержит следующее замечание:

- 1) Данные автореферата по составам исследуемых кристаллов не дают возможности определить, какой состав кристаллов приведен, по исходной шихте или с учетом коэффициента распределения примеси для твердых растворов выращенных монокристаллов?

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обоснован тематической близостью их научных исследований и диссертационного исследования соискателя, проявляющейся в изучении спектрально-люминесцентных свойств редкоземельных ионов в различных кристаллических матрицах и транспортных характеристик систем на основе диоксида циркония, в том числе с использованием методов, применённых соискателем в диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

Предложено объяснение немонотонного характера изменения значений ионной проводимости монокристаллов $\text{ZrO}_2\text{-R}_2\text{O}_3$, где R – Y, Gd, при увеличении концентрации оксидов-стабилизаторов Y_2O_3 и Gd_2O_3 ;

Доказано, что снижение величины ионной проводимости обусловлено как особенностями фазового состава твердых растворов на основе диоксида циркония, так и локального окружения катионов. В интервале концентраций стабилизирующих оксидов выше 12 мол.% Y_2O_3 (Gd_2O_3) снижение ионной проводимости обусловлено увеличением относительной доли позиций катионов Y^{3+} (Gd^{3+}) с кислородной вакансией в ближайшем кристаллическом окружении, а в интервале концентраций выше 20 мол.% Y_2O_3 (Gd_2O_3) уменьшению величины ионной проводимости также способствует образование двух анионных вакансий в ближайшем кристаллическом окружении ионов Y^{3+} (Gd^{3+}). Различие в значениях ионной проводимости для кристаллов ZrO_2 , содержащих 8 мол.% Y_2O_3 (Gd_2O_3), обусловлено особенностями их фазового состава, а именно для кристалла $\text{ZrO}_2\text{-8 мол.\% Y}_2\text{O}_3\text{-0.1 мол.\% Eu}_2\text{O}_3$ выявлено наличие близкой к кубической высокопроводящей тетрагональной нетрансформируемой фазы t'' , характеризующейся небольшим смещением ионов кислорода относительно их положения в структуре флюорита, что способствует увеличению их подвижности в силу уменьшения энергии, необходимой для выхода из анионного узла. Для кристаллов $\text{ZrO}_2\text{-8.0 мол.\% Gd}_2\text{O}_3\text{-0.1 мол.\% Eu}_2\text{O}_3$ характерны меньшие значения ионной проводимости по сравнению с кристаллами $\text{ZrO}_2\text{-8.0 мол.\% Y}_2\text{O}_3\text{-0.1 мол.\% Eu}_2\text{O}_3$, что обусловлено присутствием в кристаллах $\text{ZrO}_2\text{-8.0 мол.\% Gd}_2\text{O}_3\text{-0.1 мол.\% Eu}_2\text{O}_3$ тетрагональной фазы, которая появляется в результате фазового перехода высокотемпературной кубической фазы в тетрагональную. Свидетельством этого является наличие в кристаллах $\text{ZrO}_2\text{-8.0 мол.\% Gd}_2\text{O}_3\text{-0.1 мол.\% Eu}_2\text{O}_3$ двойниковой структуры, возникающей для релаксации напряжений при фазовом переходе;

Применительно к проблематике диссертации эффективно (с получением обладающих новизной результатов) **использован** комплекс существующих

экспериментальных методов исследования структуры, особенностей фазового состава, локальной структуры, транспортных свойств кристаллических материалов, в том числе: метод просвечивающей электронной микроскопии; метод рентгеновской дифракции; метод комбинационного рассеяния света; метод электронографии; метод оптической спектроскопии; метод импедансной спектроскопии;

Для монокристаллов $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$ и $\text{ZrO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$ при изменении концентрации стабилизирующего оксида в широком диапазоне значений от 2.7 до 38 мол.% Y_2O_3 и от 2.7 до 33 мол.% Gd_2O_3 , **изучено** влияние особенностей фазового состава и локальной структуры на транспортные свойства данных материалов;

Представлены аргументы, свидетельствующие о том, что локальная структура твердых растворов $\text{ZrO}_2\text{-R}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$ ($\text{R} - \text{Y, Gd}$) определяется, главным образом, концентрацией стабилизирующих оксидов Y_2O_3 или Gd_2O_3 и практически не зависит от вида стабилизирующего оксида;

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

Определены причины, влияющие на уменьшение величины ионной проводимости монокристаллов диоксида циркония, стабилизированных оксидами иттрия и гадолиния, в зависимости от концентрации стабилизирующих оксидов;

Приведены результаты комплексного исследования кристаллической структуры, особенностей фазового состава и локальной структуры, а также их влияния на транспортные свойства монокристаллов $\text{ZrO}_2\text{-R}_2\text{O}_3$, где $\text{R} - \text{Y, Gd}$, которые могут быть использованы для выбора оптимального состава при разработке электролитических мембран твердооксидных топливных элементов.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

Результаты исследований по теме диссертации представлены в рецензируемых научных изданиях, соответствующих тематике диссертационной работы, неоднократно обсуждались на профильных конференциях и симпозиумах российского и международного уровней, и хорошо известны специалистам в соответствующей области;

Модели и теория, представленные в диссертации, опираются на базовые физические принципы и подходы, учитывают основные свойства исследуемых систем и обладают внутренней непротиворечивостью;

Использованы традиционные экспериментальные методы, хорошо себя зарекомендовавшие в исследовании кристаллической структуры, фазового состава, а также ионной проводимости материалов на основе диоксида циркония;

Установлено согласие авторских результатов с данными, ранее представленными в литературе.

Результаты диссертационной работы могут быть рекомендованы для использования в различных научно-образовательных и научно-исследовательских организациях, среди которых можно выделить ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва» (г. Саранск), ФГБУН Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН (г. Москва), ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (г. Москва), ФГБУН Институт физики твердого тела РАН (г. Троицк, г. Москва), ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет» (г. Казань), ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского», ФГУП «НПО Государственный институт прикладной оптики (ГИПО)» (г. Казань), Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского КНЦ РАН (г. Казань), ФГУП НПК Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова (г. Санкт-Петербург), ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики» (г. Санкт-Петербург), ФГБУН Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН (г. Москва).

Личный вклад соискателя: Основные результаты, представленные в рассмотренной диссертационной работе, были получены автором лично, либо при непосредственном его участии. Постановка цели и задач диссертационного исследования, интерпретация полученных результатов и формулировка выводов осуществлена совместно с научным руководителем.

Диссертационный совет отмечает, что диссертация Волковой Т.В. представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, содержащую новые и оригинальные результаты, относящиеся к решению научной задачи по исследованию влияния особенностей фазового состава и локальной структуры на транспортные свойства монокристаллов на основе диоксида циркония, и вносящую вклад в развитие физики конденсированного состояния. Диссертация Волковой Т.В. отвечает соответствующему требованию пункта 9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842.

С учетом вышесказанного установлено, что диссертация Волковой Т.В. соответствует всем критериям и требованиям Раздела II Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013, № 842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук.

На заседании 10.10.2018 г. диссертационный совет принял решение присудить Волковой Т.В. ученую степень кандидата физико-математических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 19 человек, из них 6 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации (01.04.07 – физика конденсированного состояния), участвовавших в заседании, из 23 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за 19, против 0 (нет), недействительных бюллетеней 0 (нет).

Заместитель председателя
диссертационного совета

Машин Александр Иванович

Ученый секретарь
диссертационного совета

Марычев Михаил Олегович



Дата оформления Заключения 10.10.2018 г.