

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.2.340.04,
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
АВТОНОМНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ «НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
НИЖЕГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. Н.И.
ЛОБАЧЕВСКОГО», ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ
СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 29.09.2022, протокол заседания № 16

О присуждении Новиковой Анастасии Валерьевне, гражданке РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Получение лазерной керамики на основе оксида лутеция вакуумным спеканием СВС-порошков», **в виде рукописи**, по специальности **1.4.1 – Неорганическая химия (химические науки)** принята к защите 25.07.2022 (протокол заседания № 12) диссертационным советом 24.2.340.04, созданным на базе ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» по адресу: 603022, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23, приказ Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № 561/нк от 03.06.2021.

Соискатель Новикова Анастасия Валерьевна, 01 сентября 1993 года рождения. В 2015 г. с отличием окончила специалитет, специальность 240306 «Химическая технология монокристаллов, материалов и изделий электронной техники» ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского». В период с 2015 по 2019 гг. освоила программу подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре очной формы обучения ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» по направлению «Неорганическая химия». В настоящее время

соискатель работает в должности младшего научного сотрудника лаборатории высокочистых оптических материалов ФГБУН «Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН» (ИХВВ РАН).

Диссертация выполнена в лаборатории высокочистых оптических материалов ИХВВ РАН.

Научный руководитель – кандидат химических наук, доцент, с.н.с. ФГБУН «Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН», и.о. зав. кафедрой неорганической химии химического факультета ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского», Пермин Дмитрий Алексеевич.

Официальные оппоненты:

Дунаев Анатолий Алексеевич, доктор технических наук, старший научный сотрудник, главный научный сотрудник АО «Научно-производственное объединение Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова» (г. Санкт-Петербург),

Долганов Александр Викторович, к.х.н., доц., заведующий кафедрой неорганической и аналитической химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва» (г. Саранск)

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева» в своем положительном отзыве, подписанном профессором кафедрой химии и технологии кристаллов ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», д.х.н., доцентом Петровой Ольгой Борисовной, указала, что диссертация Новиковой А.В. «Получение лазерной керамики на основе оксида лютеция вакуумным спеканием СВС-порошков» полностью соответствует

требованиям п. 9–14 Положения ВАК «О порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (в действующей редакции), предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор, Новикова Анастасия Валерьевна, заслуживает присуждения ученой степени по специальности 1.4.1 – Неорганическая химия.

Соискатель имеет 16 научных работ, в том числе 4 статьи в научных журналах, входящих в перечень ВАК при Минобрнауки России и индексируемых международными реферативно-библиографическими базами научного цитирования, и 12 тезисов докладов международных, всероссийских и региональных конференций. В работах представлены результаты исследований высокодисперсных порошков оксида лютеция и его твердых растворов с оксидами редкоземельных элементов, полученных методом СВС, а также керамических образцов, изготовленных вакуумным спеканием на основе синтезированных порошков.

Недостовверные сведения о списке трудов, опубликованных соискателем ученой степени, в которых изложены основные научные результаты диссертации, в диссертации Новиковой А.В. отсутствуют.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Новикова, А.В. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез порошков Lu_2O_3 для оптической керамики / Д.А. Пермин, А.В. Новикова, Е.М. Гавришук, С.С. Балабанов, А.А. Сорокин // Неорганические материалы. 2017. Т. 53. № 12. С. 1359–1364.
2. Novikova, A.V. Synthesis and luminescence properties of Yb-doped Y_2O_3 , Sc_2O_3 and Lu_2O_3 solid solutions nanopowders / A.V. Novikova, D.A. Permin, S.V. Kurashkin, A.P. Savikin, E.M. Gavrishchuk, S.S. Balabanov, N.M. Khamaletdinova // Optical materials. 2018. №77. P. 240–245.
3. Novikova, A.V. Self-propagating high-temperature synthesis and luminescent properties of ytterbium doped rare earth (Y, Sc, Lu) / D.A. Permin, A.V.

Novikova, S.S. Balabanov, E.M. Gavrishchuk, S.V. Kurashkin, A.P. Savikin // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2018. № 347. P. 1–8.

4. Novikova, A.V. Fabrication of Yb-doped $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ solid solutions transparent ceramics by self-propagating high-temperature synthesis and vacuum sintering / D.A. Permin, S.S. Balabanov, A.V. Novikova, I.L. Snetkov, O.V. Palashov, A.A. Sorokin, M.G. Ivanov // Ceramics International. 2019. №45. P. 522–529.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы:

1. Отзыв доктора технических наук, старшего научного сотрудника, главного научного сотрудника АО «Научно-производственное объединение Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова», официального оппонента **Дунаева Анатолия Алексеевича**. Отзыв на диссертацию положительный.

В качестве замечаний указано:

1) При всей наглядности блок-схемы процесса получения керамики Lu_2O_3 (стр. 71) в ней приведена единственная цифра – давление 300 МПа для одноосного прессования. Чем обусловлен выбор величины, если известно из практики, что в результате холодного прессования существует проблема расслаивания компакта? Кроме того, при компактировании в материале аккумулируется упругая энергия, которая высвобождается при последующей термообработке, что приводит к трещинообразованию.

2) Автор утверждает (стр. 50), что СВС предпочтительно проводить при высоких температурах в избытке окислителя. За счет этого достигается самораспространение процесса и отсутствие загрязнения продуктов углеродом. Как это следует из проведенного термодинамического исследования?

3) В главе 1 утверждается, что важной характеристикой порошков для спекания оптической керамики является степень агломерации частиц (стр. 20 [5] и далее сообщается о синтезе слабоагломерированных порошков $\text{Yb:Lu}_2\text{O}_3$

с оценкой размеров первичных частиц - 15–20 нм [24] или приводятся примеры получения однородных слабоагломерированных порошков оксида лютеция, легированных ионами европия с размером частиц ~ 25–40 нм [25]. На рис. 9 приведены основные стадии протекания СВС оксида лютеция и, со ссылкой на литературный обзор, утверждается, что «реакции в процессе СВС сопровождаются выделением большого количества газообразных продуктов, диспергирующих шихту и приводящих к получению объемного белого порошка (рис. 9(г))». Как можно охарактеризовать «объемный белый порошок с позиций агломерации?

4) Автором проведены обширные исследования микроструктуры и кинетики роста зерен в керамике и проведён анализ зависимости их среднего размера от температуры и времени спекания (рис. 22, 23 и 24). На графиках отсутствуют доверительные интервалы, хотя их наличие утверждается на стр. 79-80.

2. Отзыв кандидата химических наук, доцента заведующий кафедрой неорганической и аналитической химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва», официального оппонента Долганова Александра Викторовича. Отзыв на диссертацию положительный.

В качестве замечаний указано:

1) С. 11. Из описания кристаллической структуры оксида лютеция не вполне ясно, сколько типов позиций лютеция в нем присутствует и каковы координационные числа ионов лютеция в этих позициях. Кроме того, неплохо было бы показать на рис. 1 разные типы ионов лютеция с точечной симметрией C_2 и C_3 .

2) В работе изучено получение керамики на основе оксида лютеция с использованием спекающих добавок. Выбор в составе спекающей добавки элемента в степени окисления +3, изовалентного лютецию, представляется относительно обоснованным. Но из текста литературного обзора неясно,

почему из всех элементов в степени окисления +3 для использования в качестве спекающей добавки автор выбрал именно лантан. Каким образом могла бы влиять природа выбранного элемента в степени окисления +3 (его ионный радиус, электронное строение) на характеристики керамики?

3) В литературном обзоре на с. 34-35 описан предполагаемый механизм действия спекающей добавки оксида лантана, приведенный в работе [73] из списка литературы. Согласно этому механизму, улучшение спекаемости керамики на основе оксида иттрия объясняется тем, что La_2O_3 концентрируется на границах зерен Y_2O_3 . Возможно ли, что механизм действия изученных в настоящей диссертационной работе спекающих добавок оксида лантана и оксида иттрия будет аналогичным? Если да, то означает ли это, что распределение элементов в объеме полученной керамики будет неравномерным? Можно ли в таком случае назвать ее твердым раствором, и может ли это отразиться на свойствах керамики?

4) Исходя из таблицы 8 (с. 58), эквивалентные диаметры частиц и удельные площади поверхности образцов Lu_2O_3 , полученных из прекурсоров на основе лимонной кислоты и глицина, близки. В таком случае с чем связано меньшее значение области когерентного рассеяния для образца, полученного из прекурсора на основе лимонной кислоты, по сравнению с остальными приведенными образцами?

С чем может быть связанная тенденция к уменьшению значения ОКР при введении в состав оксидных образцов скандия, отмеченная по данным таблицы 9 (с. 61)?

5) В п. 2.4.3 диссертации отмечено присутствие в синтезированных образцах остаточных ОН-групп, наличие которых установлено методом спектроскопии комбинационного рассеяния. Можно ли количественно оценить содержание этих групп в образцах? Какое влияние они могут оказывать на свойства образцов?

3. Отзыв ведущей организации, федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования

«Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева». Отзыв на диссертацию положительный.

В качестве замечаний указано:

1) В работе не приведены сравнительные данные по спектрально-люминесцентным характеристикам полученных керамических образцов и монокристаллам, соответствующих составов, имеющиеся в литературе.

2) В главе 2 полезно было бы сравнить расчетную адиабатическую и экспериментальную температуру, достигаемую в процессе синтеза. Судя по экспериментальным данным, наблюдается существенное занижение экспериментальной температуры относительно расчетной. Это различие требует комментариев с учетом воздействия окислительной атмосферы воздуха, которая была в системе в процессе СВС.

3) Вывод о различной спекаемости порошков оксида лютеция, полученных из разных прекурсоров, нуждается в экспериментальной оценке степени агломерации прекурсоров.

4) В тексте диссертации в явном виде не сформулированы требования к морфологии и примесному составу порошков оксида лютеция для спекания оптической керамики, что несколько затрудняет восприятие.

5) В тексте диссертации встречаются некорректные термины и выражение

- стр. 5 вместо термина горячее изостатическое прессование написано газостатическая обработка;

- СЭМ-изображения – изображения, получающиеся в результате обработки данных с электронного сканирующего микроскопа, неудачно названы микроснимками;

- рентгеновские дифрактограммы названы – дифрактограммами, тогда как «дифрактограммы» могут быть и результаты оптической съемки;

- стр. 23 использован англицизм флейм-спрей пиролиз вместо эквивалентного русскоязычного термина.

4. Отзыв д.ф.-м.н., профессора, директора Научно-исследовательского физико-технического института ННГУ им. Н.И. Лобачевского, заведующего кафедрой физического материаловедения **Чувильдеева Владимира Николаевича** и к.ф.-м.н., научного сотрудника Научно-исследовательского физико-технического института ННГУ им. Н.И. Лобачевского **Болдина Максима Сергеевича**. Отзыв на автореферат положительный.

В качестве замечаний указано:

1) Чем, кроме изовалентности к лютецию, обусловлен выбор спекающих добавок?

2) В работе определена энергия активации роста зерен в образцах, полученных при спекании порошковых заготовок при $T = 1700\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $t = 1-10\text{ ч}$. Для определения энергии активации использовалось выражение для нормального роста зерен в плотных материалах. Отсутствие данных о плотности образцов не позволяет сделать вывод о корректности оценки энергии активации. Требуется пояснение.

Поступившие отзывы положительные, их авторы отмечают, что диссертационная работа в полной мере соответствует требованиям положения «О порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (в действующей редакции).

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их высоким профессионализмом и компетентностью в соответствующих отраслях науки, наличием у оппонентов и сотрудников ведущей организации современных публикаций в рецензируемых журналах.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработана методика получения высокодисперсных порошков на основе Lu_2O_3 методом СВС;

предложена методика вакуумного спекания прозрачной оптической керамики на основе Lu_2O_3 с использованием в качестве спекающих добавок оксидов иттрия и лантана;

доказана перспективность предложенных методов (СВС, вакуумное спекание со спекающей добавкой La_2O_3) для изготовления активных сред лазерных материалов;

новых понятий и терминов **не введено**.

Теоретическая значимость исследования обусловлена тем, что:

доказано, что введение добавки оксидов иттрия и лантана в матрицу оксида лютеция приводит к формированию плотной керамической структуры без включений пор;

применительно к проблематике диссертации результативно (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов) использован комплекс современных физико-химических методов исследования, таких как рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия, адсорбционный метод определения удельной поверхности, атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой;

изложены положения, раскрывающие причины закономерного уширения полос люминесценции ионов иттербия в смешанных оксидах Lu, Y, Sc по сравнению с индивидуальными оксидами;

раскрыты причины низкого оптического качества керамики оксидов лютеция-скандия со спекающей добавкой оксида лантана;

изучены процессы усадки и роста зерен при спекании в плотную керамику Lu_2O_3 ;

проведена модернизация существующих представлений о влиянии комплексной спекающей добавки оксидов лантана и иттрия на формирование высокоплотной керамической структуры без включений пор.

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

разработаны экспериментальные методики получения высокодисперсных порошков Lu_2O_3 методом СВС с использованием различных видов горючего;

внедрены результаты исследований в образовательный процесс в виде разработанного учебно-методического пособия по курсу «Летучие неорганические соединения» для студентов, специализирующихся по кафедре неорганической химии Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского;

определен наиболее подходящий тип горючего для проведения СВС порошков Lu_2O_3 ;

созданы керамические образцы на основе оксида лютеция, легированные активными ионами иттербия, на которых получена лазерная генерация с эффективностью 20%;

представлены рекомендации по использованию разработанных методик для получения лазерных материалов в области длин волн 2-3 мкм на основе оксида лютеция, легированных различными активными ионами, такими как Тм, Но, Ер.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

для экспериментальных работ использованы современные физико-химические методы исследования состава, структуры и свойств соединений;

теория построена на достоверных, проверяемых экспериментальных фактах;

идея базируется на анализе и обобщении литературных данных и на накопленном к настоящему времени в лаборатории высокочистых оптических материалов ИХВВ РАН опыте работы в области получения оптической керамики;

использованы современные научные представления о процессах, происходящих при спекании оптической керамики на основе оксидов редкоземельных элементов;

установлено, что полученные автором результаты дополняют и расширяют сведения, имеющиеся в научной литературе;

использованы современные методы физико-химического анализа: рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия, адсорбционный метод определения удельной поверхности, атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой.

Личный вклад соискателя состоит в постановке задач, подготовке литературного обзора по обозначенной проблеме, непосредственном участии и проведении экспериментов, физико-химическом анализе полученных результатов, их обобщении и формулировке выводов; также автор принимал участие в представлении результатов на конференциях различного уровня и подготовке публикаций по итогам выполненной работы.

Диссертация охватывает основные вопросы поставленной научной задачи (проблемы) и соответствует критерию внутреннего единства, что подтверждается наличием обоснованного и целенаправленного плана исследований, формулировки цели работы и выводов на основании полученных результатов. Диссертационная работа по своей цели, решаемым задачам и достигнутым результатам соответствует п. 1 «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе», п. 2 «Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами» и п. 5 «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы» паспорта специальности 1.4.1.

В ходе защиты диссертации были заданы вопросы и высказаны замечания. Соискатель Новикова А.В. согласилась с замечаниями, ответила на задаваемые ей в ходе заседания вопросы и привела собственную аргументацию.

На заседании 29 сентября 2022 года диссертационный совет принял решение за разработку научных основ метода получения высокоплотной

оптической керамики на основе оксида лютетия сочетанием самораспространяющегося высокотемпературного синтеза нанопорошков и вакуумного спекания, а также получение лазерных керамических образцов на основе оксида лютетия присудить Новиковой А.В. ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 15 человек, из них 4 доктора наук (по специальности 1.4.1 – Неорганическая химия), участвовавших в заседании, из 22 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за – 15 , против – 0 , недействительных бюллетеней – 0.

Председатель диссертационного совета
доктор химических наук, профессор



Князев Александр
Владимирович

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат химических наук

Буланов Евгений
Николаевич

29 сентября 2022 г.