

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Института
общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

доктор химических наук,
член-корреспондент РАН В.К. Иванов

 06.08.2020 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации

на диссертационную работу Никовой Марины Сергеевны

**«Синтез и исследование оксидных композиций со структурой граната в системе
 $Y_2O_3-Yb_2O_3-Sc_2O_3-Al_2O_3$ для оптической керамики»**, представленную на соискание

ученой степени кандидата технических наук

по специальности 05.27.06 – «Технология и оборудование для производства
полупроводников, материалов и приборов электронной техники»

Диссертация М.С. Никовой направлена на разработку научных основ получения поликристаллической оптической керамики на основе системы $Y_2O_3-Yb_2O_3-Sc_2O_3-Al_2O_3$ со структурой граната. Несмотря на существующий гигантский объем исследований и, соответственно, публикаций по тематике создания материалов со структурой граната на основе систем $Y_2O_3-Al_2O_3$ и $Yb_2O_3-Al_2O_3$, допированных различными РЗЭ, можно констатировать их некоторую хаотичность и недостаток фундаментального подхода. В то же время такие работы имеют остро прикладной характер: в связи с получением подтверждения о том, что керамические лазерные активные среды не уступают монокристаллическим по уровню мощности лазерного излучения, начиная с 1995 г. наблюдался постоянный рост числа исследований, посвященных изготовлению оксидной оптической керамики. Известно, что наиболее востребованными и перспективными для оптики и фотоники являются композиции на основе гранатов – иттрий-алюминиевых (YAG), галлий-гадолиниевых и лютеций-алюминиевых, а также оксидов иттрия, лютеция и твердых растворов на их основе. Многочисленные исследования показывают, что внедрение скандия в матрицу граната приводит к разупорядочению его структуры,

внесению искажений в кристаллическое поле, что, в свою очередь, проявляется в изменении спектрально-люминесцентных, оптических, физических и теплофизических характеристик создаваемого материала. Путем варьирования состава оксидной композиции существует возможность изменения характеристик готовых изделий оптической керамики.

Керамика на основе иттрий-скандий-алюминиевого граната, легированного иттербием, (YSAG:Yb) представляет интерес для создания активных тел твердотельных лазеров с высокой средней мощностью и ультракороткой длительностью импульсов. Однако точные сведения о предельной концентрации скандия как в октаэдрической, так и додекаэдрической позициях граната, а также изменения этих концентраций в зависимости от температуры (что несет чрезвычайно важно для разработки режимов консолидации керамических материалов в указанной выше системе) в литературе отсутствуют.

Таким образом, изучение условий существования скандий-содержащих твердых растворов со структурой граната являются актуальными и представляют не только научный, но и практический интерес для технологий оптической керамики.

Для установления **степени обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций** необходимо кратко проанализировать содержание диссертации.

Работа изложена на 177 стр., содержит 79 рисунков и 16 таблиц и состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы (198 наименований).

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цели и задачи исследования, показаны научная новизна, практическая значимость, изложены основные положения, выносимые на защиту, описана методы исследования, степень достоверности и апробации результатов.

В первой главе представлен обзор литературных источников по тематике исследования. Дана общая характеристика соединений со структурой граната. Описана кристаллическая решетка соединений со структурой граната и существующие формулы для расчета параметра элементарной ячейки. Рассмотрены диаграммы состояния твердых растворов на основе оксидов иттрия, иттербия, алюминия и скандия. Рассмотрены особенности технологии получения керамических порошков и оптической керамики.

Вторая глава содержит информацию о характеристиках основных используемых материалов. Описана последовательность технологических операций получения керамических порошков и образцов оптической керамики с указанием используемого оборудования. Описаны методы и оборудование, использованные для исследования гранулометрического, фазового и элементного состава, морфологии и величины удельной площади поверхности порошков, величин светопропускания образцов керамики и их теплофизических характеристик.

Третья глава посвящена изложению результатов исследования процессов синтеза порошков из раствора солей хлоридов алюминия, иттрия, иттербия и скандия. Рассматриваемые исследования затрагивают вопросы влияния дисперсанта (сульфата аммония), температурных режимов прокаливания и добавки оксида скандия на характеристики исследуемых керамических порошков. В рамках главы показана возможность получения слабоагломерированных керамических порошков YSAG:Yb с высокой удельной площадью поверхности. Показано, что для изготовленной из указанных порошков керамики светопропускание в видимом и ближнем ИК-диапазоне составляло ~80% без учета полос поглощения иттербия.

В **четвертой главе** определены предельные концентрации скандия в додекаэдрических и октаэдрических позициях керамических порошков YSAG и YbSAG. Приведено описание разработанной методики определения фактического катионного состава скандий-содержащих гранатов; детальное описание применения разработанной методики на примере ряда трехкомпонентных составов YSAG и YbSAG; указаны оценочные границы области однофазных керамических порошков со структурой граната в четырехкомпонентной системе Y_2O_3 - Yb_2O_3 - Sc_2O_3 - Al_2O_3 при температуре 1600 °C и подтверждение получения однофазных керамических порошков в пределах указанной области.

Пятая глава посвящена результатам исследования влияния концентрации скандия в решетке граната на спекаемость заготовок оптической керамики YSAG:Yb в диапазоне температур 1725–1850°C, установлено, что увеличение содержания скандия в додекаэдрической позиции граната YSAG:Yb приводит к снижению предельной температуры вакуумного спекания. Представлены результаты исследования оптических характеристик и теплопроводности керамики со скандием, внедренным в додекаэдрическую и октаэдрическую позицию кристаллической решетки гранатов YSAG:Yb.

Резюмируя, можно сказать, что сформулированные в диссертации **положения, выводы и рекомендации являются научно обоснованными**, базируются на объемном проанализированном и корректно обобщенном экспериментальном материале, полученном с привлечением современных физико-химических методов исследования.

Основной целью работы являлся синтез и изучение зависимости свойств керамических порошков и керамики от катионного состава оксидных композиций со структурой граната, принадлежащих системе Y_2O_3 - Yb_2O_3 - Sc_2O_3 - Al_2O_3 на основании данных о морфологии, удельной площади поверхности, размере частиц, примесном составе

порошков гидратированных оксидов и керамических порошков, а также определение оптических и теплофизических характеристик керамики.

Для достижения цели решались задачи по разработке методики синтеза слабоагломерированных керамических порошков YSAG:Yb; разработке методики оценки фактического состава скандий-содержащих гранатов; установлению зависимости предельной концентрации скандия решетке исследуемых гранатов от температуры синтеза; исследованию влияния катионного состава граната на морфологию, фазовый состав, рентгеноструктурные параметры керамических порошков и оптические характеристики керамики во взаимосвязи с температурой синтеза и вакуумного спекания образцов.

Научная новизна заключается в экспериментальном установлении предельных концентраций скандия в додекаэдрической и октаэдрической позициях керамических порошков иттрий-скандий-алюминиевого и иттербий-скандий-алюминиевого гранатов, синтезированных при температуре 1700°C; установлении зависимости диапазона оптимальных температур вакуумного спекания от концентрации скандия в додекаэдрической решетке граната; получении новых данных о влиянии различного соотношения скандия в додекаэдрической и октаэдрической позициях на теплофизические свойства образцов оптической керамики YSAG:Yb.

Практическая значимость полученных в диссертации результатов не вызывает сомнений и заключается в определении области составов оксидных композиций со структурой граната в системе Y_2O_3 - Yb_2O_3 - Sc_2O_3 - Al_2O_3 , перспективных для изготовления оптически прозрачной керамики, в том числе лазерного качества, и в разработке способа получения образцов оптически прозрачной керамики с концентрациями скандия в додекаэдрической позиции граната до 20 ат.%, что в 2 раза превышает концентрацию скандия в известных монокристаллах YSAG:Re.

Высокую научную и практическую значимость, новизну полученных результатов подтверждает получение 2 патентов на изобретение РФ.

Достоверность результатов экспериментальных исследований обеспечена применением современного оборудования и отработанных методик, проведением большого объема экспериментальных исследований, а также хорошим согласием между экспериментальными и литературными данными.

Материал, представленный в диссертации, прошёл широкое обсуждение на всероссийских и международных конференциях. По результатам исследований опубликовано 16 работ, в том числе 4 статьи в изданиях, входящих в международные базы данных Web of Science и Scopus и 2 патента на изобретение.

Автореферат и публикации отражают основное содержание диссертационной работы. В тексте автореферата и диссертации в случае заимствования присутствуют корректные ссылки на использованные источники (в том числе и на соавторов); отмечены работы, выполненные совместно с коллегами.

Полученные в работе результаты могут быть рекомендованы для использования в научных и образовательных учреждениях химического и материаловедческого профиля в качестве справочных при разработке новых неорганических и гибридных материалов как функционального, так и конструкционного назначения (например, в составе композиционных термобарьерных покрытий лопаток турбин).

По диссертационной работе имеются следующие замечания и предложения:

1. Не вполне понятна логика использования в качестве спекающего компонента то SiO_2 (глава 3, порошки), то MgO (глава 5, керамика). Ранее автором указывается, что даже небольшие примеси значительно влияют на качество спекания, а в данном случае произвольно изменяется природа спекающей добавки.
2. В работе констатируется, что для полученных керамических материалов определялись теплофизические свойства, однако приводятся данные лишь по теплопроводности. Необходимо пояснить мотивацию выделения именно данной характеристики, в то время как существуют и другие очень важные свойства, например, коэффициент термического расширения.
3. Не ясно проводился ли контроль итогового элементного состава порошков и соответствующих керамических материалов на всех стадиях исследования не только с применением метода РФА? Например, возможно внесение примесей при размалывании порошков в планетарной мельнице или испарение достаточно летучих оксихлоридов РЗЭ.
4. Для рис. 5.14 (стр. 149) отсутствуют пояснения о том, какие температуры спекания керамики применялись для образцов указанных составов. Составляли ли эту серию лучшие по светопропусканию образцы или фиксировалась температура спекания?

В работе присутствуют незначительно количество опечаток («нанорошкам», стр. 69), погрешности в оформлении рисунков (мелкие масштабные риски на рис. 2.4, стр. 47), что, в общем, свойственно для объемных текстов.

Замечания не имеют принципиального значения, носят рекомендательный характер и не ставят под сомнение достоверность полученных экспериментальных данных, научную значимость и корректность сделанных выводов.

Заключение

Диссертационное исследование Никовой Марины Сергеевны представляет завершённую научно-исследовательскую работу, выполненную на актуальную тему:

«Синтез и исследование оксидных композиций со структурой граната в системе Y_2O_3 - Yb_2O_3 - Sc_2O_3 - Al_2O_3 для оптической керамики».

Представленные в работе результаты исследований являются достоверными, а выводы обоснованными. Работа выполнена на высоком экспериментальном и аналитическом уровне.

В рамках диссертации поставлена и решена важная и актуальная научная задача, получены научные результаты, способствующие развитию технологии и оборудования для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники: разработаны методы синтеза и изучены зависимости свойств керамических порошков и керамики в системе Y_2O_3 - Yb_2O_3 - Sc_2O_3 - Al_2O_3 (со структурой граната) от состава оксидных композиций на основании полученных новых данных о морфологии, удельной площади поверхности, размере частиц, примесном составе порошков гидратированных оксидов и керамических порошков, определены оптические и теплофизические свойства керамических материалов. Полученные автором результаты создают предпосылки для получения практически востребованных оптических материалов с улучшенными характеристиками.

Диссертация М.С. Никовой соответствует п. 1 «Разработка и исследование физико-технологических и физико-химических принципов создания новых и совершенствования традиционных материалов и приборов электронной техники, включая полупроводники, диэлектрики, металлы, технологические среды и приборы микроэлектроники и функциональной электроники», п. 3 «Разработка и исследование технологических основ создания и методов совершенствования материалов и приборов по п. 1», п. 5 «Физико-химические исследования технологических процессов получения новых и совершенствования существующих материалов электронной техники» и п. 6 «Исследование и моделирование функциональных и эксплуатационных характеристик оборудования, материалов и изделий по п. 1, включая вопросы качества, долговечности, надежности и стойкости к внешним воздействующим факторам, а также вопросы эффективного применения» паспорта специальности 05.27.06 – Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники.

Диссертационная работа «Синтез и исследование оксидных композиций со структурой граната в системе Y_2O_3 - Yb_2O_3 - Sc_2O_3 - Al_2O_3 для оптической керамики», представленная на соискание ученой степени кандидата технических наук, соответствует требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней в Национальном исследовательском технологическом университете «МИСиС», а ее автор, Никова Марина Сергеевна, достойна присуждения ученой степени кандидата технических наук по

специальности 05.27.06 – «Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники».

Содержание работы, автореферат и отзыв на диссертацию Никовой М.С. рассмотрены и одобрены на заседании секции «Синтез и изучение новых неорганических веществ и материалов» Учёного Совета Федерального государственного учреждения науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук от 05 ноября 2020 г. (протокол № 4).

Отзыв составлен:

Главный научный сотрудник,
доктор химических наук



Симоненко Елизавета Петровна

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН),
119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31,
Тел./факс: +7 (495) 954-41-26; e-mail: ep_simonenko@mail.ru

