

Отзыв официального оппонента

на диссертационную работу Кубатаева Заура Юсуповича «Структурно-динамические свойства и спектры комбинационного рассеяния света композиционных ионных систем на основе перхлоратов щелочных металлов», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния

Актуальность темы диссертации

Актуальность диссертационной работы Кубатаева З.Ю. обусловлена, с одной стороны, очевидной практической значимостью дальнейших исследований перхлоратов щелочных металлов как элементов литий-ионных батарей. С другой стороны, яркий физический эффект, который привлекает внимание исследователей, а именно огромное увеличение проводимости перхлоратов при внесении непроводящих диэлектрических примесей (Al_2O_3 , SiO_2), сам по себе представляет большой научный интерес. Также важен вопрос о том, как неразрушающие пространственно-селективные оптические методы (в частности, комбинационное рассеяние света, далее КРС) могут быть применены для исследования актуальных свойств композиционных ионных систем на основе перхлоратов щелочных металлов

Именно анализ спектров КРС совместно с комплексом альтернативных исследований (рентгенодифракционный и дифференциальный калориметрический анализ) и выводы о кристаллохимических факторах, которые делаются из них, составляют в основу диссертационной работы Кубатаева З.Ю.

Диссертация Кубатаева З.Ю. состоит из введения, четырех глав, заключения и списка цитируемой литературы.

Во введении показаны: актуальность диссертационной работы, ее цель и задачи, научная новизна, практическая и теоретическая значимость, научные положения, выносимые на защиту.

В первой главе проанализированы литературные данные о физико-химических свойствах перхлоратов щелочных металлов и рассмотрены возможные механизмы ионного транспорта в композитах типа «ионная соль – оксид». Проанализированы особенности спектров КРС, из которых можно делать выводы о свойствах композиционных ионных систем на основе перхлоратов щелочных металлов.

Во второй главе приведено описание технологии синтеза композитов на основе перхлоратов и экспериментальных методик.

В третьей главе представлены данные исследований КРС, проводимости, рентгеновской дифракции и калориметрии в композитах $\text{MeClO}_4 - (\text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2)$ (где $\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$). Изучено влияние механоактивации на структуру и электропроводность композитов на основе NaClO_4 и KClO_4 . В частности, показано, что в введение примеси систему $0.4\text{NaClO}_4 - 0.6\text{Al}_2\text{O}_3$, увеличивает значения удельной ионной проводимости на два порядка по сравнению с чистым NaClO_4 , а

для системы $0.4\text{KClO}_4 - 0.6\text{Al}_2\text{O}_3$ – на три порядка по сравнению с исходной солью. Результаты дифференциальной сканирующей колориметрии показали, что при введении примеси уменьшается энтальпия фазового перехода, а тот факт, что это уменьшение не пропорционально массе солевой компоненты, позволило сделать вывод о том, что в окрестности примеси образуется аморфный слой исходной соли. Подобная интерпретация подтверждается исследованиями спектров КРС по неоднородному уширению пика, соответствующего валентному симметричному колебанию $\text{Cl} - \text{O}$ и появлению компоненты, соответствующей колебанию аморфного комплекса и зависимости этой компоненты от концентрации примеси. Измерения рентгеновской дифракции также демонстрируют появление аморфной фазы при увеличении концентрации примеси.

Четвертая глава посвящена исследованию аналогичных свойств твердых электролитов на основе бинарных эвтектических систем $(1-x)[(\text{LiNO}_3)_{0.5} - (\text{LiClO}_4)_{0.5}] - x\text{Al}_2\text{O}_3$ и $(1-x)[(78.2\text{LiClO}_4) - (21.8\text{NaClO}_4)] - x\text{Al}_2\text{O}_3$. Показано, что добавка Al_2O_3 приводит к увеличению ионной проводимости и уменьшению энергии активации в исследованных системах, а КРС, рентгеновская дифракция и калориметрии также подтверждают возрастание концентрации ионной компоненты в зависимости от примеси.

В заключении приводятся основные результаты работы и выводы, которые отражают цели и задачи данного диссертационного исследования.

К числу **наиболее значимых результатов**, имеющих **научную новизну** относятся:

1. Реализован новый способ получения композитов перхлорат натрия – оксид алюминия и перхлорат калия – оксид алюминия с помощью механоактивации.
2. Получены температурные зависимости спектров КРС композиционных ионных систем на основе перхлоратов щелочных металлов при различных температурах и концентрациях наноразмерных примесей Al_2O_3 и SiO_2 .
3. В композитах $(1-x)\text{LiClO}_4 - x\text{Al}_2\text{O}_3$ и $(1-x)\text{LiClO}_4 - x\text{SiO}_2$, $(1-x)\text{NaClO}_4 - x\text{Al}_2\text{O}_3$ и $(1-x)\text{KClO}_4 - x\text{Al}_2\text{O}_3$ а также $(1-x)\text{NaClO}_4 - x\text{Al}_2\text{O}_3$ и $(1-x)\text{KClO}_4 - x\text{Al}_2\text{O}_3$ методами ДСК, рентгеновской дифракции и КРС были обнаружены особенности, которые позволили предположить, что в приповерхностной области оксидов алюминия и кремния образуется аморфная фаза исходной соли. При этом введение примеси существенно (на несколько порядков) увеличило удельную проводимость. Увеличение проводимости связано с образованием свободных носителей зарядов в связи с формированием аморфных комплексов, локализованных вблизи примеси.

Практическая значимость полученных результатов

Экспериментальные результаты, приведенные в диссертации Кубатаева З. Ю., очень важны для модификации и исследования новых типов твердых

нанокompозитных электролитов, для применения их в устройствах вторичных химических источников тока с высокой плотностью энергии

Научные положения, выносимые на защиту, подтверждаются публикациями в рецензируемых в базах данных Web of Science и Scopus научных журналах. Экспериментальные данные, полученные при применении различных экспериментальных методик, не противоречивы и согласованы друг с другом.

Замечания по диссертации:

1. В работе утверждается, что в увеличении проводимости при добавке примеси решающую роль играет аморфная фаза, локализованная в окрестности примеси. Физические механизмы этого явления изложены в статьях и монографиях других авторов, на которые автор ссылается в тексте диссертации. Тем не менее в тексте отсутствует понятная физическая интерпретация этого важного результата, что затрудняет понимание результатов работы.
2. Непонятно также, почему образуется именно аморфная фаза, нет ли в природе аморфной модификации перхлоратов, чтобы в этих образцах измерить КРС и убедиться, что «крыло» пика, соответствующего колебаниям $\text{Cl} - \text{O}$ соответствует именно этой фазе и почему она «не видна» в ДСК?
3. При описании спектров КРС в системе $(1-x)\text{LiClO}_4 - x\text{Al}_2\text{O}_3$ допущена небрежность : на ст. 14 автореферата сказано, что при больших концентрациях оксидов исчезают скачкообразные изменения спектральных характеристик. Но на Рис. 6 автореферата показано, что это справедливо только для примеси Al_2O_3
4. В таблицах 3, 4 в автореферате приведены характеристики колебания $\nu_1(\text{A})$. Из автореферата совершенно непонятно, что это за параметры (за исключением позиции и ширины). Несмотря на это, именно на анализе данных из вышеупомянутых таблиц автор делает вывод о влиянии примеси на однородное и неоднородное уширение в спектрах КРС (непонятно, на какие параметры надо обратить внимание?).
5. По какой-то причине рост ионной проводимости в системе $0.4\text{NaClO}_4 - 0.6\text{Al}_2\text{O}_3$ приведен для температур 320 С (возле фазового перехода). Возникает вопрос, почему этот очень важный эффект не измерен (не упомянут?) при комнатной температуре?
6. Ввиду важности эффекта увеличения проводимости, обусловленного наличием примеси, представляется важным увидеть отсутствующие в тексте диссертации особенности эксперимента по измерению электропроводности, показывающие, что в приведенных в работе экспериментах измеряется объемная, а не поверхностная проводимость образцов.

Сделанные замечания не изменяют общую положительную оценку работы и не снижают ее научной ценности.

Заключение

В целом, диссертационная работа Кубатаева З.Ю. является завершенной научно - исследовательской работой, содержащей новые результаты исследования физических свойств систем на основе перхлоратов щелочных металлов с добавками оксидов алюминия и кремния и влияние этих добавок на ионную проводимость. Полученные результаты важны для разработки и исследования характеристик новых материалов для вторичных химических источников тока.

Работа выполнена на высоком научном уровне, материал изложен грамотно. Выводы и результаты обоснованы и достоверны.

Автореферат полностью отражает основное содержание диссертации. Содержание диссертации соответствует паспорту научной специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

Полученные результаты соответствуют целям и задачам диссертационной работы и отражены в 14 публикациях соискателя в рецензируемых и включённых в перечень ВАК журналах, индексируемых информационно-аналитическими системами РИНЦ, Web of Science и Scopus.

Диссертационная работа Кубатаева Заура Юсуповича на тему «Структурно-динамические свойства и спектры комбинационного рассеяния света композиционных ионных систем на основе перхлоратов щелочных металлов» отвечает требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, установленным в «Положении о порядке присуждения ученых степеней», утвержденном постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 (ред. от 16.10.2024).

Указанные замечания не снижают общую положительную оценку диссертационной работы. Кубатаев Заур Юсупович заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

Официальный оппонент:

старший научный сотрудник лаборатории спектроскопии
конденсированных сред Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Институт автоматизации
и электрометрии Сибирского отделения Российской академии наук
кандидат физико-математических наук

«12» мая 2025 г.

А. М. Пугачев

Подпись А. М. Пугачева удостоверяю:
ученый секретарь ИАиЭ СО РАН к.ф.-м.н.



/А.В. Иваненко/

Сведения об официальном оппоненте

Ф.И.О. Пугачев Алексей Маркович

Ученая степень и шифр специальности: кандидат физико-математических наук по специальности 01.04.05 – Оптика.

Ученое звание: нет

Место работы: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт автоматики и электрометрии
Сибирского отделения Российской академии наук,
лаборатория спектроскопии конденсированных сред

Должность: старший научный сотрудник.

Почтовый адрес: 630090, Новосибирск, проспект Академика Коптюга, 1
ИАиЭ СО РАН.

Список работ по теме диссертации за последние 5 лет (2021–2025)

1. Subanakov A.K., Kovtunets E.V., Bazarov B.G., Pugachev A.M., Sofich D.O., Bazarova J. G. Exploration of structural, thermal and vibrational properties of new noncentrosymmetric double borate $\text{Rb}_3\text{Tm}_2\text{B}_3\text{O}_9$ // Solid State Sciences. 2021. T. 120, C. 106719.
DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2021.106719
2. Pugachev A.M., Zaytseva I. V., Malinovsky V. K., Surovtsev N. V., Ivleva L. I., Lykov P. A. Determination of the Burns temperature in strontium barium niobate crystal with various chemical compositions probed by Raman and Brillouin scattering // Ferroelectrics. 2022. T. 592. C. 108.
DOI: 10.1080/00150193.2022.2052252
3. Pugachev A. M., Zaytseva I.V., Surovtsev N. V., Raevski I. P., Raevskaya S. I. Nonlinear optical studies of the temperature evolution of local asymmetric regions in solid solutions $(1 - x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - x\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ // Ferroelectrics. 2022. Vol. 59 P. 106.
<https://doi.org/10.1080/00150193.2022.2044682>
4. Denisenko Yu. G., Atuchin V. V., Molokeev M. S., Sedykh A. E., Khritokhin N. A. Aleksandrovsky A. S., Oreshonkov A. S., Shestakov N. P., Adichtchev S. V., Pugachev A. M., Sal'nikova E. I., Andreev O. V., Razumkova I. A., Müller-Buschbaum K. Exploration of the Crystal Structure and Thermal and Spectroscopic Properties of Monoclinic Praseodymium Sulfate $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3$ // Molecules. 2022. Vol. 27 P. 3966.
<https://doi.org/10.3390/molecules27133966>

5. Atuchin V., Subanakov A., Aleksandrovsky A., Bazarov B., Bazarova J., Krylov A., Molokeev M., Oreshonkov A., Pugachev A. New double nonlinear-optical borate $\text{Rb}_3\text{SmB}_6\text{O}_{12}$: Synthesis, structure and spectroscopic properties. // *Journal of Alloys and Compounds*. 2022. Vol. 905 P. 164022.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.164022>
6. Pugachev A. M., Sokolov A. A., Pyroelectric Response of Thin Ferroelectric Strontium Barium Niobate Films when Heated by a Pulsed Laser. // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. 2022. Vol. 86. P. 1193.
DOI:10.3103/S1062873822100173
7. Пугачев А. М., Соколов А. А. Исследование пьезоэлектрического отклика тонких сегнетоэлектрических пленок ниобата бария стронция при нагреве их импульсным лазером. // *Известия РАН, сер физ.* 2022. Т. 86, № 10. С. 1441.
DOI:10.31857/S03676676522100179
8. Solodovnikov S. F., Meshalkin A. B., Sukhikh A. S., Solodovnikova Z. A., Zolotova E. S., Kadyrova Yu. M., Khaikina E. G., Mateyshina Yu. G., Uvarov N. F., Pugachev A. M., Kovtunets E. Resolving old problems with layered polytungstates related to the hexagonal tungsten bronze: phase formation, structures, crystal chemistry and some properties // *Dalton Trans.* 2023. Vol.52. P. 2770.
<https://doi.org/10.1039/D2DT03895A>
9. Isaenko Ludmila, Dong Linfeng, Yelissev Alexander, Lobanov Sergei, Korzhneva Ksenia, Gromilov Sergey, Sukhih Alexander, Pugachev Alexei, Vedenyapin Vitaly, Kurus Alexei, Khamoyan Avag, Lin Zheshuai // A new nonlinear optical crystal $\text{Li}_{0.81}\text{Ag}_{0.19}\text{InSe}_2$ with balanced properties for efficient nonlinear conversion in the mid-IR region // *Journal of Alloys and Compounds*. 2023. Vol. 969. P. 172382.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.172382>
10. Pugachev A. M. Manifestation of Local Asymmetric Regions in Centrosymmetric Phase of Ferroelectric Crystals in Brillouin Scattering and Second Optical Harmonic Generation // *Crystallography Reports*. 2023. Vol. 68, No. 5. P. 797.
DOI: 10.1134/S1063774523600564
11. Pugachev A. M., Sokolov A. A., Akhundov I. O., Protasevich N. V. Two-Dimensional Pyroelectric Material with Heat-Transfer Modulation // *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2024. Vol. 18, No. 3. P. 536.
DOI: 10.1134/S102745102470006X
12. Pugachev A.M., Sokolov A.A. Study of domain structure of thin ferroelectric films with a pulse laser // *Ferroelectrics*. 2023. Vol. 605. P. 83.
DOI:10.1080/00150193.2024.2328838
13. Pugachev A. M., Sokolov A. A. Brillouin light scattering and second harmonic generation in barium strontium niobate films // *Ferroelectrics*. 2024. Vol. 618 P. 1431.
<https://doi.org/10.1080/00150193.2024.2305583>
14. Pugachev A., Tumarkin A., Adichtchev S., Ivleva L., Bogdan A. Characterization of the Microstructure of $\text{Sr}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{Nb}_2\text{O}_6$ Thin Films by Brillouin Light Scattering. // *Nanomaterials*. 2024. Vol. 14. P. 1963.
<https://doi.org/10.3390/nano14231963>
15. Gimadeeva Lyubov, Ushakov Andrei, Pugachev Alexey, Turygin Anton, Jing Ruiyi, Hu Qingyuan, Wei Xiaoyong, Hu Zimeng, Shur Vladimir, Jin Li, Alikin Denis. Mesoscale mechanisms of the diffuse dielectric behaviour and retention of the polar

nano-regions in the polycrystalline ferroelectric BaTiO₃ // Journal of Materiomics. 2025.
Vol. 11, Iss. 5, No. 101014.
<https://doi.org/10.1016/j.jmat.2025.101014>

Кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник
лаборатории спектроскопии конденсированных сред
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Институт автоматики и электрометрии
Сибирского отделения Российской академии наук

«12» мая 2025 г.

Пугачев А.М.

Подпись А. М. Пугачева удостоверяю:
ученый секретарь
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Институт автоматики и электрометрии
Сибирского отделения Российской академии наук

к.ф.-м.н.

«12» мая



Иваненко А.В.