



УТВЕРЖДАЮ

Директор ИФП СО РАН

академик РАН, профессор, д.ф.-м.н.

А.В. Латышев

«28» апреля 2025 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки

Института физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения

Российской академии наук (ИФП СО РАН)

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 востребованностью безопасных и эффективных вторичных химических источников тока, таких как литий-ионные батареи. Полностью твердотельные аккумуляторы обладают преимуществами в виде высокой термической стабильности и безопасности, но сталкиваются с рядом технических трудностей, требующих углубленных исследований. Диссертационная работа Кубатаева З.Ю. связана с разработкой и исследованием композиционных твердых электролитов, которые способны улучшить ионную проводимость и другие эксплуатационные характеристики батарей. Особое внимание уделено изучению кристаллохимических факторов и природы катиона, а также применению методов колебательной спектроскопии для анализа структурно-динамических свойств.

Структура и основное содержание работы

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

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулирована ее цель и задачи, аргументирована научная новизна, показана практическая и теоретическая значимость полученных результатов, представлены выносимые на защиту научные положения.

В первой главе рассмотрены наиболее важные с точки зрения темы диссертации литературные данные, касающиеся изучения состояния и перспектив исследований композиционных твердых электролитов методом колебательной спектроскопии. Проанализированы литературные данные о физико-химических свойствах

перхлоратов щелочных металлов. Рассмотрены возможные механизмы ионного транспорта в композитах. Дан обзор теоретических представлений, объясняющих форму и ширину колебательных линий молекул в конденсированных средах. Обсуждается использование спектроскопии КРС для исследования динамики частиц. Представлены данные по исследованным ранее композиционным твердым электролитам типа «ионная соль – оксид».

Во второй главе приведено описание технологии синтеза объектов исследования, исследуемых образцов, измерительных установок и экспериментальных методик.

В третьей главе представлены данные исследований структурно-динамических, ион-проводящих свойств и молекулярно-релаксационных процессов в композитах $MeClO_4 - (Al_2O_3, SiO_2)$ (где $Me = Li, Na, K$). Изучено влияние механоактивации на структуру и электропроводность композитов на основе $NaClO_4$ и $KClO_4$. В частности, показано, что в системе $0.4NaClO_4 - 0.6Al_2O_3$, подвергнутой механоактивации, значения удельной ионной проводимости увеличиваются на два порядка по сравнению с чистым $NaClO_4$, а для системы $0.4KClO_4 - 0.6Al_2O_3$ – на три порядка по сравнению с исходной солью $KClO_4$.

Четвертая глава посвящена исследованию структурно-динамических свойств композиционных твердых электролитов на основе бинарных эвтектических систем $(1-x)[(LiNO_3)_{0.5} - (LiClO_4)_{0.5}] - xAl_2O_3$ и $(1-x)[(78.2LiClO_4) - (21.8NaClO_4)] - xAl_2O_3$, допированных наноразмерным оксидом алюминия. Показано, что добавка Al_2O_3 приводит к увеличению ионной проводимости и уменьшению энергии активации в исследованных системах.

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. Предложен новый способ получения композитов перхлорат натрия – оксид алюминия и перхлорат калия – оксид алюминия с помощью механоактивации.
2. Впервые проведён систематический анализ концентрационных и температурных зависимостей спектров комбинационного рассеяния света (КРС) для широкого круга композитов: $MeClO_4 - (Al_2O_3, SiO_2)$ где $Me = Li, Na, K$, а также для бинарных эвтектических систем $(1-x)[(LiNO_3)_{0.5} - (LiClO_4)_{0.5}] - xAl_2O_3$ и $(1-x)[(78.2LiClO_4) - (21.8NaClO_4)] - xAl_2O_3$.
3. Установлено, что наноразмерные оксиды (Al_2O_3, SiO_2) влияют на параметры колебательной динамики перхлорат-иона в исследуемых композитах. Показано, что с увеличением концентрации наночастиц усиливается вклад неоднородного уширения в полуширину колебаний перхлорат аниона.
4. Определено влияние механоактивации на структуру и электропроводность композитов на основе $NaClO_4$ и $KClO_4$. Установлено, что с ростом содержания наноразмерного оксида снижается энтальпия фазовых переходов, а

удельная ионная проводимость возрастает на 2–3 порядка (для $0,4\text{NaClO}_4\text{--}0,6\text{Al}_2\text{O}_3$ и $0,4\text{KClO}_4\text{--}0,6\text{Al}_2\text{O}_3$ при 320°C).

5. Впервые синтезирована и исследована композиционная ионная система на основе бинарной эвтектики $(1-x)[(78.2\text{LiClO}_4) - (21.8\text{NaClO}_4)]_{\text{эвт.}} - x\text{Al}_2\text{O}_3$. Импедансная спектроскопия показала, что при $T = 50^\circ\text{C}$ ионная проводимость в нанокompозите $0.3(\text{LiClO}_4 - \text{NaClO}_4)_{\text{эвт.}} - 0.7\text{Al}_2\text{O}_3$ увеличилась на 6 порядков по сравнению с чистой эвтектической системой $(\text{LiClO}_4 - \text{NaClO}_4)_{\text{эвт.}}$.

Практическая значимость полученных результатов

Данное исследование предоставляет основу для обоснованного поиска новых типов твердых нанокompозитных электролитов. Полученные данные демонстрируют возможности управления свойствами композиционных материалов через изменение концентрации и типа диспергирующих компонентов. Это дает возможность целенаправленного улучшения таких параметров, как электропроводность, термостабильность и долговечность материалов.

Замечания

Непринципиальные критические замечания по диссертации сводятся к следующим:

1. В диссертации пункт 1.2. звучит как «Исследование КИС методами колебательной спектроскопии». Вместе с тем, в этом пункте сообщается об изучении КИС с помощью КРС, которая, действительно, является разновидностью методов колебательной спектроскопии. Данных по изучению КИС другими методами колебательной спектроскопии, таких как, например, ИК спектроскопия, в диссертации не представлено, поэтому корректно было бы говорить не о методах колебательной спектроскопии, а о комбинационном рассеянии света.

2. ИК спектроскопия является взаимодополняющим методом для КРС, использование которого позволило бы получить полную картину о колебательном спектре исследуемых материалов, что отмечается во введении. Из диссертации неясно, почему автор не использует такой простой и информативный метод как ИК спектроскопия.

3. В диссертации не обсуждается электронное строение композитов, в связи с чем неясен вопрос выбора длины волны возбуждения в экспериментах по КРС.

4. На Рис.3.3, 3.6, 3.7, 3.11 и др. не указано экспериментальное отклонение.

5. В диссертации отсутствует список сокращений, что несколько затрудняет чтение диссертации.

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-квалификационной работой, содержащей новые результаты о структурно-

динамических и колебательных свойствах композиционных ионных систем на основе перхлоратов щелочных металлов. В работе изучено влияние наноразмерных добавок оксидов алюминия и кремния на физические и химические свойства этих систем, уделяя особое внимание механизму ионного переноса и факторам, влияющим на ионную проводимость. Эти результаты будут способствовать разработке новых высокоэффективных материалов для применения в электрохимических устройствах, таких как литий-ионные батареи и суперконденсаторы. Работа выполнена на высоком научном уровне, материал изложен достаточно логично и последовательно. 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.

Диссертация заслушана на институтском семинаре на базе лаборатории ближнепольной оптической спектроскопии и наносенсорики ИФП СО РАН 10 апреля 2025 года (протокол № 5). Положительный отзыв на диссертационную работу Кубатаева Заура Юсуповича «Структурно-динамические свойства и спектры комбинационного рассеяния света композиционных ионных систем на основе перхлоратов щелочных металлов» одобрен Ученым советом ИФП им. А.В. Ржанова СО РАН, протокол № 4 от 28 апреля 2025 г.

Отзыв составил ведущий научный сотрудник ИФП СО РАН, д.ф.-м.н. по специальности 01.04.10 – физика полупроводников.

 /В.А. Володин/

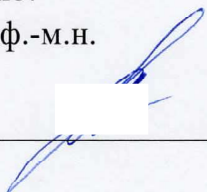
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук

(ИФП СО РАН), Россия, 630090 г. Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 13, тел.(383)330-9-55, факс 8(383)333-27-71, <http://www.isp.nsc.ru/>; IFP@isp.nsc.ru.

«28» апреля 2025 г.

Подпись В.А. Володина удостоверяю:
ученый секретарь ИФП СО РАН, к.ф.-м.н.




_____/С.А. Аржанникова/

Сведения о ведущей организации

по диссертации Кубатаева Заура Юсуповича

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

Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук
Ведомственная принадлежность	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	ИФП СО РАН
Почтовый индекс, адрес организации	630090, Новосибирская область, город Новосибирск, пр-кт Академика Лаврентьева, д.13
Веб-сайт	https://www.isp.nsc.ru/
Телефон	(383)330-90-55
Адрес электронной почты	fp@isp.nsc.ru

Сведения основных публикаций работников ведущей организации по тематике близкой или смежной тематике защищаемой диссертации, в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет:

1. N. Kumar, N.V. Surovtsev, D.V. Ishchenko, P.A. Yunin, I.A. Milekhin, O.E. Tereshchenko, A.G. Milekhin, Resonance Raman Scattering of Topological Insulators Bi_2Te_3 and $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ Thin Films, Journal of Raman Spectroscopy, V. 56, I. 3, 207-217 (2025).
2. Fan Zhang, V.A. Volodin, K.N. Astankova, P.V. Shvets, A.Yu. Goikhman, M. Vergnat, Kinetic study of GeOx amorphous film disproportionation into a-Ge nanoclusters / GeO2 system using Raman and infrared spectroscopy, Journal of Non-Crystalline Solids, V. 631, 122929 (2024).
3. I.D. Yushkov, A.A. Gismatulin, I.P. Prosvirin, G.N. Kamaev, D.V. Marin, M. Vergnat, V.A. Volodin, Charge transport mechanism in $[\text{GeOx}](z)[\text{SiO}_2](1-z)$ -based MIS structures, Appl. Phys. Lett. 125, 242901 (2024).
4. N.N. Kurus, V. Kalinin, N.A. Nebogatikova, I.A. Milekhin, I.V. Antonova, E.E. Rodyakina, A.G. Milekhin, A.V. Latyshev and D.R.T. Zahn, Resonant Raman scattering on graphene: SERS and gap-mode TERS, RSC Adv., 14, 3667-3674 (2024).
5. N. Kumar, D.V. Ishchenko, I.A. Milekhin, P.A. Yunin, E.D. Kyrova, A.V. Korsakov and O. E. Tereshchenko, Polarization-resolved resonant Raman excitation of surface and bulk electronic bands and phonons in MBE-grown topological insulator thin films, Phys. Chem. Chem. Phys., 26, 29036-29047 (2024).

6. I. Tyschenko, Zhongbin Si, V. Volodin, S. Cherkova, V. Popov, Raman scattering and photoluminescence in In⁺ and As⁺ ion-implanted SiO₂ layers encapsulated with Si₃N₄, Physica B: Condensed Matter, V. 667, 415201 (2023).
7. Yu.N. Novikov, A.A. Gismatulin, B. Hallac, Y. Roizin, V.A. Gritsenko, Bipolar charge transport and contact phenomena in Al₂O₃, Thin Solid Films, V.781 140004 (2023).
8. JiaNan Wang, hiQiang Li, Yong Zheng Zhu, Zheng Wei, Yao Liang, Bo Song, A. Nikiforov, Zhi Hua Zhang, Electronic structure and lithium ion diffusion in nitrogen-doped Li₂FeSiO₄: First-principles study, International Journal of Electrochemical Science, V.18, I.11, , 100342 (2023).
9. Y.G. Denisenko, V.V. Atuchin, M.S. Molokeev, A.E. Sedykh, N.A. Khritokhin, A.S. Aleksandrovsky, A. S. Oreshonkov, N.P. Shestakov, S.V. Adichtchev, A.M. Pugachev, E.I. Sal'nikova, O.V. Andreev, I.A. Razumkova, K. Müller-Buschbaum, Exploration of the Crystal Structure and Thermal and Spectroscopic Properties of Monoclinic Praseodymium Sulfate Pr₂(SO₄)₃, Molecules, 27(13), 3966 (2022).
10. V.A. Timofeev, V.I. Mashanov, A.I. Nikiforov, I.D. Loshkarev, D.V. Gulyaev, V.A. Volodin, A.S. Kozhukhov, O.S. Komkov, D.D. Firsov, I.V. Korolkov, Study of structural and optical properties of a dual-band material based on tin oxides and GeSiSn compounds, Applied Surface Science, v. 573, 151615 (2022).
11. S.G. Cherkova, V.A. Volodin, Fan Zhang, M. Stoffel, H. Rinnert, M. Vergnat, Optical properties of GeO[SiO] and GeO[SiO₂] solid alloy layers grown at low temperature Optical Materials, V. 122, Part B, 111736 (2021).
12. V.A. Volodin, V.A. Sachkov, Anisotropy of optical phonons in biaxially stressed zinc-blende- and diamond-type semiconductors and alloys, Physica B: Condensed Matter, V.614, 413008 (2021).

«28» апреля 2025 г.

ученый секретарь ИФП СО РАН, к.ф.-м.н.



_____/С.А. Аржанникова/