

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Краснова А.Г. «Синтез и исследование свойств Sc-, In-содержащих титанатов висмута со структурой типа пирохлора» представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 физическая химия

Представленная к защите работа типична для материаловедческого направления, где характер исследования предопределяет выход на конкретный тип материала. Работа включает две основных части: в одной, внимание сосредоточено на поиске закономерностей влияния состава и структуры на свойства, в другой, детально изучается изменение самих свойств, с целью извлечь ценную информацию о зонной структуре и химической связи объектов, предопределяя тем перспективу их прикладных направлений. Двухсторонний подход всегда гарантирует получение достоверной информации фундаментального и прикладного характера, что и есть результат этой работы. Имеется здесь и другой вклад в качество информации: автор использовал диагностические методы, зависящие в разной степени от структуры. Выбор разноплановых методов требует особой ответственности при истолковании и, тем более, при согласовании результатов, и автор проявил здесь свои знания основ методов, и понимание их ограничений, искажающих выдаваемые результаты. Это демонстрирует его высокую квалификацию, как академического исследователя, требуемую от защищающихся лиц.

Наряду с достоверностью, новизна и полезность выдаваемой информации также характеризует эту работу. Новые данные касаются природы твердых растворов титаната висмута со структурой пирохлора с допантами Sc и In, будучи введенными в качестве заместителей в ту, или другую катионную подрешетку. Понимание природы объектов пришло после детальной диагностики с использованием семи экспериментальных и двух теоретических методов, поставляющих сведения о составе, структуре, областях фазовой однородности, характере химической связи и зонной структуре. Установлена природа дефектов, уделено внимание решеточным диффузионным процессам, влияющим на дефектную структуру и распад твердых растворов в субсолидусной области. На базе структурно-чувствительных методов, фиксирующих движение ионов и электронов, и теоретических расчетов зонной структуры и энергий образования объектов, пришло лучшее понимания явления нестехиометрии изучаемых объектов и найдены предпочтительные области их практического применения. Методы менее чувствительные к изменению структуры (плотность, дефектная структура, основное оптическое поглощение) обеспечили точными структурными данными, которые могут стать новыми корректирующими факторами в развитии квантово-химического метода для снижения различий ключевых теоретических величин с экспериментальными, следуя Таблице 2.

Все разделы главы 3 насыщены экспериментальными данными, а сравнение диэлектрических свойств разных объектов с пирохлорной структуры в Таблице 6 наглядно демонстрирует перспективу синтезированных объектов для практики. Как итог, выражаясь языком самого автора, все “горячие точки химии твердого тела” относительно выбранных объектов, обозначены и изучены им комплексом эффективных и взаимодополняемых методов.

Однако, при обилии качественного фактографического материала, некоторым разделам диссертации, по моему мнению, не хватает четко изложенной завершенности.

1. Следовало бы показать T - x диаграммы систем $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7 - \text{Sc}$ и In допант (взяты в виде оксида) с полем фазовой стабильности твердых растворов до линии ликвидуса. В реферате эти данные разрозненно присутствуют, а T - x диаграмма сняла бы неопределенность относительно природы твердых растворов с $x = 0.5, 0.6$. На рис. 1, они структурно идентичны образцам с $x \leq 0.4$. Но авторский текст (низ стр.11), рис. 6б, 11б и Таблица 3 указывают на отличие их структурного состояния и свойств, за счет частичной локализации допантов в позициях титана, и, видимо, снижением стабильности. Не связано ли это с неточностью определения составов образцов??? Такая мысль возникла по причине необъяснимого аномально высокого содержания висмута образца ($\text{Bi}_{1.7}$ против закладки $\text{Bi}_{1.6}$, стр.11), на порядок превышающего погрешности анализа. Возможно, что нечувствительность РФА к обнаружению примесных фаз допантов, появляющихся за пределом насыщения основы, (что не отражено ни в тексте, ни на рис.2) также вносит свой вклад в неопределенность реального состава.

2. Акцентируя внимание на повышение термической стабильности объектов за счет допирования, в реферате автор не представил ни иллюстративный материал, ни количественные термохимические данные, указав лишь на наличие прецизионных средств их измерения. Между тем, фиксируемый тип фазовых превращений твердых растворов в воздушной и водородной средах, особенно их плавление, являются хорошим источником таких сведений. К сожалению, в реферате назван лишь интервал температур плавления (вывод 1), но по факту, именно прецизионные температуры плавления, будучи реальной характеристикой термодинамической решеточной стабильности, обладают свойством справочного характера.

3. Завершенности нет и в оценке места изученных объектов в общей системе знаний, накопленных для аналогичных соединений структуры пирохлора, допированных разными элементами. Такой информации много, и здесь сравнение нагляднее отражало бы новизну знаний, полученных автором.

У меня нет сомнений, что сделанные выше замечания исправимы, и ответы будут даны при обсуждении диссертации во время защиты. С позиций постоянного интереса к соединениям с пирохлорной структурой, и беря во внимание количество и качество добытых автором новых знаний, его квалифицированное толкование природы твердых растворов и их свойств перспективных для практики, считаю, что работа Краснова А.Г. действительно соответствует паспорту специальности 02.00.04 физическая химия, а квалификация автора, безусловно, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по этой специальности.

Ведущий научный сотрудник, доктор химических наук
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
Васильева Инга Григорьевна
kamarz@niic.nsc.ru
+7 (383) 330-84-65
630090 Новосибирск, пр. акад. Лаврентьева, 3
12 сентября 2017 г.

Подпись *Васильева И.Г.*
заверяю *Г. Герасимов А.*
Ученый секретарь ИИХ СО РАН
"12" 09 2017г.