ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Королевой Марии Сергеевны
«Синтез, строение и свойства содопированных *s*, *p*, *d*, *f* элементами замещенных ниобатов висмута со структурой типа пирохлора»,
представленной на соискание ученой степени доктора химических наук
по специальности 1.4.4. Физическая химия

Диссертационная работа Королевой Марии Сергеевны посвящена комплексному исследованию условий формирования, областей гомогенности, структурных параметров, а также диэлектрических, оптических и транспортных свойств содопированных *s*, *p*, *d*, *f* элементами замещенных ниобатов висмута со структурой типа пирохлора. Важно отметить, что объектами исследования выступают впервые синтезированные и структурно охарактеризованные многокомпонентные соединения со структурой пирохлора, для которых, среди прочего, выявлено влияние природы катионов содопантов на термическую стабильность. Вместе с тем, одним из ключевых результатов работы является установление закономерности распределения атомов разного сорта (заместителей и содопантов) по структурно-неэквивалентным позициям на основе таких характеристик, как ионный радиус, заряд и тип полиэдрического окружения.

Особое внимание в работе уделено получению и систематизации данных по диэлектрическим, оптическим и транспортным свойствам материалов на основе указанных соединений. В частности, выявлено влияние структурных и микроструктурных параметров на диэлектрические свойства, а также определены условия и механизмы возникновения различных типов проводимости (электронной, кислородной, протонной), и дана оценка величин их вкладов в общую проводимость соединений.

В работе используются современные методы физико-химического анализа, в частности, рентгеноструктурные исследования проводятся по данным дифракции синхротронного рентгеновского излучения, а также нейтронного излучения. Полученные из экспериментальных данных структурные параметры, стабильность соединений, параметры электронной зонной структуры сопоставляются с результатами теоретических расчётов и хорошо им соответствуют. Это показывает достоверность полученных данных.

На основании текста автореферата можно заключить, что диссертационная работа Королевой Марии Сергеевны является фундаментальным и актуальным самостоятельным научным исследованием, в котором заложены и развиты основы направленного синтеза новых функциональных оксидных материалов с заданными свойствами. Важно отметить, что полученные в работе функциональные материалы имеют высокие показатели в области диэлектрических, оптических и транспортных свойств, что обеспечивает перспективы их практического применения.

Представленная к защите диссертация по объёму и уровню выполненных исследований, а также по научной и практической значимости полученных результатов и сделанных выводов в полной мере соответствует требованиям ВАК, предъявляемым к докторским диссертациям. Полученные данные являются надёжными и достоверными, в то время как их интерпретация и сформулированные выводы представляются обоснованными. Результаты работы широко опубликованы – глава в монографии, 22 научные статьи в рецензируемых журналах из списка ВАК, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, РИНЦ, а также апробированы на многочисленных международных и Российских конференциях.

По автореферату имеются следующие вопросы и замечания:

1. Считаем, что используемый автором термин «высокоэнтропийные составы» и т.п. неудачен для обозначения изучаемых в работе многокомпонентных фаз переменного состава (авторы, которые ввели термин «высокоэнтропийные сплавы» подразумевали под этим эффект стабилизации фазы вследствие энтропии смешения, но вклад энтропии смешения в энергию Гиббса образования фазы может быть существенным только при очень высоких температурах); а использование терминов – «низко- и среднеэнтропийные составы» считаем вообще неприемлемым, так как они не имеют никакого физического смысла по отношению к описанию состояния исследуемых объектов.

2. В первом положении на защиту выносятся условия формирования и концентрационные области устойчивости полученных соединений переменного состава со структурой пирохлора. Однако, в тексте автореферата процедура синтеза описана лишь в общих чертах, в частности, не раскрыты условия высокотемпературной обработки и процедуры получения плотных керамических образцов – совмещены ли эти стадии, или сначала были получены кристаллические порошки, которые затем спекались? Представленные, например, на Рисунке 1 порошковые рентгеновские дифрактограммы относятся к порошкам, которые затем спекались, или это размолотые керамические таблетки, микрофотографии которых представлены там же? Кроме того, недостает информации о том, на каких изотермических сечениях исследуются области гомогенности указанных соединений.

3. Из текста автореферата следует, что составы соединений со структурой пирохлора на границе области гомогенности были получены методом локального рентгеноспектрального микроанализа на керамических образцах. Полученные таким образом составы далее использовались в процедуре структурного анализа методом Ритвельда, цель которого, главным образом, заключалась в том, чтобы установить распределение атомов различного сорта по структурно-неэквивалентным позициям. Производилось ли уточнение коэффициентов заселённостей позиций A и B в структуре пирохлора атомами различного сорта, «стартовые» взаимные соотношения которых были получены методом локального рентгеноспектрального микроанализа? Или же «финальные» взаимные соотношения количеств атомов различного сорта на формульную единицу соединений (Таблица 1) соответствуют «стартовым», то есть в процессе

структурного анализа коэффициенты заселённостей позиций не уточнялись? Кроме того, в Таблице 1 не указано, для каких соединений использовался тот или иной тип излучения при структурном анализе методом Ритвельда.

4. Производилось ли исследование диэлектрических свойств в зависимости от микроструктурных параметров керамических материалов для отдельно взятых составов, например, из Таблицы 3? В п. 5 Заключения указано, что размеры агломератов и плотность керамики определенным образом сказываются на диэлектрических свойствах, однако, в тексте автореферата это направление исследований нераскрыто.

Отмеченные замечания никоим образом не снижают общей положительной оценки работы.

Считаем, что диссертация отвечает всем требованиям п. 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление правительства РФ от 24.09.2013 № 842 в действующей редакции), а ее автор, Королева М.С., заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Согласен с размещением моих персональных данных в сети Интернет

Доктор химических наук, профессор, чл.-корр. РАН,
главный научный сотрудник лаборатории новых неорганических материалов
ФГБУН Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе
194021, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26
тел: +7 (812) 297-2245
e-mail: victor.vladimirovich.gusarov@mail.ru

Гусаров
Виктор Владимирович

09.10.2025

Согласен с размещением моих персональных данных в сети Интернет

Кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории новых неорганических материалов
ФГБУН Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе
194021, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26
тел: +7 (812) 297-2245
e-mail: lomakinmakariy@mail.ioffe.ru

Ломакин
Макарий Сергеевич

09.10.2025

Подпись Гусарова В.В. удостоверяю
зав.отделом кадров ФТИ им.А.Ф.Иоффе
Н.С. Буренко

Подпись Ломакина М.С. удостоверяю
зав.отделом кадров ФТИ им.А.Ф.Иоффе
Н.С. Буренко

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук
Отдел кадров