ОТЗЫВ

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

1.Актуальность темы диссертационной работы

Диссертационная работа Королевой Марии Сергеевны посвящена синтезу и комплексному исследованию свойств допированных и содопированнных замещенных ниобатов висмута со структурой типа пирохлора. Цель исследования подобных соединений возникла в связи с возможностью варьирования в широком диапазоне свойств исходных матриц, замещенных ниобатов висмута посредством допирования различными по природе (*s*, *p*, *d*, *f*) элементами.

В диссертационной работе изучалось допирование в трех типах замещенных ниобатов висмута, два из которых, $Bi_{1.5}Mg_{1(0.9)}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ и $Bi_{1.5}Zn_{1(0.9)}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$, при нормальных условиях характеризуются диэлектрическими, а третий, $Bi_{1.5}Mn_{0.75}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$, – полупроводниковыми свойствами.

Исследования допированных ниобатов висмута со структурой типа пирохлора, проведенные в диссертации, представляют интерес и являются актуальными как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения, поскольку показывают влияние каждого типа (по электронному строению) допанта на структурные особенности, оптические, диэлектрические и транспортные свойства полученных соединений для каждой матрицы, что перспективно для получения материалов для современных электронных и электрохимических устройств.

2.Анализ основного содержания

Диссертация изложена на 264 страницах и состоит из введения, 7 глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы

и трех приложений. Работа содержит 106 рисунков, 33 таблицы и 32 формулы. Список литературы включает 374 наименования.

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, определена цель и задачи исследования, отражена научная новизна и практическая значимость работы, а также основные результаты, выносимые на защиту.

В первой главе представлен обзор научной литературы, состоящий из четырех разделов, в которых рассмотрены кристаллохимические особенности структуры пирохлора, данные теоретических расчетов электронной зонной структуры соединений и экспериментально полученные величины ширины запрещенной зоны, диэлектрические и транспортные свойства допированных титанатов и замещенных ниобатов висмута. Определена цель работы.

Литературный обзор достаточно полный, хорошо структурирован, основывается, в основном, на цитировании современных источников, что свидетельствует о высокой квалификации автора.

Во второй главе детально описаны методы и подходы, реализуемые в диссертационной работе. Раскрыты основные методики синтеза допированных соединений на основе ниобата висмута, представлены способы допирования оксидных систем. Обосновано применен метод сжигания нитрат-органических прекурсоров, позволивший получить шихту заданных составов для последующей высокотемпературной обработки и спекания. Достаточно полно описаны физические и физико-химические методы исследования изученных объектов с указанием используемого оборудования и условий проведения эксперимента.

Третья глава включает в себя результаты фазового анализа, структурного анализа, NEXAFS спектроскопии, пикнометрии, термической стабильности и теоретических расчетов термодинамической стабильности модельных составов пирохлоров. Работа характеризуется комплексным подходом к изучению структуры полученных соединений. Экспериментально проведено моделирование рентгенограмм и нейтронограмм по методу Ритвельда, установлены степени окисления катионов переходных элементов

методом NEXAFS спектроскопии, измерена пикнометрическая плотность и проведено сравнение с рентгенографической плотностью для различных моделей пирохлоров. Теоретически рассчитана термодинамическая стабильность (энтальпии образования) модельных составов пирохлоров при различном распределении катионов по катионным позициям.

Полученные результаты взаимодополняют друг друга. Представление катионного распределения в соединениях по подрешеткам в структуре в виде таблицы облегчает дальнейшее понимание последующих глав. Установлено, что крупные катионы Li^{+}, Na^{+}, Eu^{3+}, Ho^{3+}, Yb^{3+}, Mn^{2+} располагаются в *A* позициях, катионы малого радиуса Ru^{4+} – в *B* позициях. На распределение содопантов среднего радиуса влияет природа конкурирующего катиона. В части термической стабильности соединений выявлена их устойчивость до температур плавления, которые в случае *s* и *d* содопирования уменьшаются, а в случае *f* содопирования – увеличиваются по сравнению с температурой плавления матрицы.

В четвертой главе описаны результаты теоретических расчетов электронной зонной структуры модельных составов пирохлоров, обладающих наибольшей термодинамической стабильностью, и экспериментально подтвержденные результаты по расчету ширины запрещенной зоны (E_g) по данным диффузных спектров отражения. Теоретические и экспериментальные величины E_g хорошо согласуются между собой для *s*-, *p*- и *f*- содопированных соединений, а для *d*-содопированных – схожи тенденции в их изменении.

В пятой главе обсуждаются диэлектрические свойства соединений, описываются температурные и концентрационные зависимости диэлектрических характеристик, таких как действительная диэлектрическая проницаемость, тангенс угла диэлектрических потерь, температурный коэффициент емкости при высокой частоте (1 МГц). Диэлектрические показатели представлены для содопированных составов матриц

$Bi_{1.5}Mg_{1(0.9)}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ и $Bi_{1.5}Zn_{1(0.9)}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$, для которых присущи диэлектрические свойства в высокочастотной области.

Представлены исследования диэлектрических характеристик керамики в высокотемпературной (25 -– 750° С) и низкотемпературной (от -150 до 25° С) областях.

Установлено диэлектрическое поведение содопированной керамики, характерное для диэлектриков-релаксоров в низкотемпературной области и некоторое ослабление диэлектрической константы при их нагревании, вызванное термической деструкцией диполей. Установлены основные закономерности в изменении диэлектрических показателей от природы допанта и его концентрации в матрице. Результаты исследования диэлектрических свойств соединений представлены в виде таблицы, из которой видны составы с наилучшими показателями. Показана перспективность полученных соединений в качестве диэлектрических слоев в электронных приборах, что свидетельствует о практической значимости работы.

Шестая глава посвящена проводимости и транспортным свойствам полученных соединений. Методом импеданс-спектроскопии показано, что проводимость для диэлектрических материалов (условно «широкозонных» полупроводников) обусловлена объемом зерен в отличие от *d*-содопированных (Cu-, Ru- содопированных, Mn- замещенных) составов, для которых характерны дополнительно вклады границ зерен и электродного процесса. Проведен анализ частотных зависимостей мнимых составляющих импеданса и электрического модуля, по которым для диэлектриков показана их электрическая однородность.

Для «узкозонных» полупроводников установлена смешанная (электронно-ионная) проводимость с помощью двух методов: температурно-программируемого изотопного обмена с $C^{18}O_2$, и по определению разницы в проводимости образца с использованием серебряных электродов Ag|S|Ag (S – соединение) и с использованием ионблокирующего углеродного электрода (в

ячейке Ag|S|C). Для них методом DRT подтвержден вклад трех составляющих процесса проводимости.

Показано отсутствие химического взаимодействия пирохлоров с катодным материалом $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3-\delta}$ при их совместном прокаливании до 800 °C.

Седьмая глава по содержанию является отдельным исследованием, но ссылается на результаты, представленные в предыдущих главах. Она посвящена изучению влияния неупорядоченности системы, показателем которой является величина конфигурационной энтропии, на диэлектрические свойства получаемой керамики. Для двух диэлектрических матриц, $Bi_{1.5}Mg_{0.9}Nb_{1.5}O_{6.9}$ и $Bi_{1.5}Zn_{0.9}Nb_{1.5}O_{6.9}$, проведено замещение катионов Bi^{3+} и Mg^{2+} катионами Li^{+}, Na^{+}, Eu^{3+} и La^{3+} и показано, что они распределяются в позициях висмута. Постепенное усложнение состава приводит к увеличению конфигурационной энтропии, что может привести к значительным изменениям свойств керамики.

По результатам исследований выявлено несколько составов с «хорошими» диэлектрическими характеристиками, сопоставимыми с теми, которые представлены в главе 5. Важным результатом является установление концентрационных пределов по содержанию висмута в пирохлорах (1.05 в составах с Zn и 0.74 в Mg-замещенных составах ниобатов висмута), открывающих перспективу поиска новых составов с целью улучшения диэлектрических свойств.

3.Обоснованность выбора методов исследования

Для получения научных результатов в работе применялся комплекс экспериментальных методов исследований с использованием современного оборудования, обоснованность которых не вызывает сомнения.

Методы аттестации соответствуют поставленным задачам и достаточны для полной характеристики полученных образцов. Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений вследствие

воспроизводимости и непротиворечивости используемых методов исследования.

4. Научная и практическая ценность

В данной работе Королевой М.С. проведено комплексное исследование и получены новые данные о строении, оптических и электрических свойствах термостабильных пирохлоров, допированных (*s*, *p*, *d*, *f*) элементами ниобата висмута.

В работе впервые установлены области формирования допированных ниобатов висмута со структурой типа пирохлора, предложена модель их распределения по кристаллографическим позициям данной структуры.

Получены новые данные об оптических и электрофизических свойствах допированных ниобатов висмута со структурой типа пирохлора, рассмотрена зонная структура полученных соединений, установлены зависимости общей проводимости от концентрации допанта, температуры, среды и выявлена кислородная и протонная проводимость. Предложены возможные механизмы диэлектрической релаксации и проводимости допированных ниобатов висмута.

Результаты, полученные в работе, дополняют имеющиеся сведения о допированных ниобатах висмута. Полученные в работе допированные $Bi_{1.5}Mg_{1(0.9)}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ и $Bi_{1.5}Zn_{1(0.9)}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ обладают хорошими диэлектрическими свойствами и могут быть использованы для применения в области электроники: создание высокочастотных конденсаторов для электронных приборов нового поколения в качестве изолирующего слоя для (металл-оксид-полупроводник) транзисторов.

Отсутствие химического взаимодействия пирохлоров с катодным материалом указывает на перспективу использования высокопроводящих пирохлоров со смешанной проводимостью в качестве компонентов катодных материалов для среднетемпературных ТОТЭ. Ионная проводимость соединений дает основание для целенаправленного использования их в качестве материалов для электрохимических устройств.

5. Степень достоверности и обоснованности результатов, их соответствие поставленной цели и задачам

Достоверность полученных научных результатов обеспечена использованием современных методов и подходов, реализованных в работе, сравнением теоретических представлений и экспериментальных результатов, применением современного сертифицированного и аттестованного оборудования, воспроизводимостью полученных данных, а также независимой экспертизой результатов при рецензировании опубликованных статей.

Тема диссертационного исследования соответствует заявленной специальности 1.4.4. – Физическая химия (химические науки) и приоритетным направлениям Стратегии научно-технологического развития Российской Федерации (утв. Указом Президента РФ от 28.02.2024г).

Все научные положения и заключения, представленные в диссертационной работе, достаточно полно и всесторонне обоснованы. Работа обладает единством, ее структурные части (главы) хорошо взаимосвязаны друг с другом, выводы сделаны на основе достоверных экспериментальных данных, которые не противоречат основным научным закономерностям. В целом, материал работы изложен ясным и понятным языком, хорошо оформлен. Содержание автореферата соответствует основным идеям, выводам диссертации, содержанию опубликованных работ. Выводы сформулированы грамотно и четко. Они в полной мере отображают результаты диссертационной работы и полностью соответствуют поставленной цели и задачам. По результатам работы опубликовано 22 статьи и одна монография, а также результаты представлены на конференциях различного уровня.

Наряду с положительными сторонами работы есть несколько замечаний и вопросов:

1. Во второй главе описана методика измерения электропроводности на переменном и постоянном токе в интервале температур 25 – 750^0 С и указано,

что измерения проводили на таблетках (балках). Как были получены образцы и какова их пористость? Следовало бы более подробно описать методику измерения действительной части диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь в интервале температур -150 – 25^0 С.

2. В работе указывается, что при выборе модели распределения ионов по правильной системе точек структуры типа пирохлора (пр.гр. симм. Fd3m) рассматривали их заселенность и смещение катионов из своих идеальных позиций (*A* из 16*c* в 96*h* или 96*g*; O' из 8*a* в 32*e* или 96*g*). Как при этом учитывали искажения кислородных октаэдров и их влияние на диэлектрические параметры и проводимость? Какие изменения при допировании образцов наблюдались на исходных дифрактограммах и нейтронограммах?

3. Проведенные в работе диэлектрические измерения показывают высокие значения действительной части диэлектрической проницаемости образцов в высокотемпературной области. Чем это обусловлено? Какой вид поляризации при этом реализуется?

4. В работе отмечается, что ионная проводимость полученных соединений при высоких температурах реализуется путем транспорта ионов кислорода, а во влажной атмосфере – протонов. Могут ли при этом участвовать в переносе заряда ионы содопантов (например Li, Na)?

5. На зависимостях удельной проводимости исследуемых образцов от обратной температуры наблюдаются два участка. При этом удельная проводимость в низкотемпературной области для некоторых образцов практически не зависит от температуры. С чем это связано?

6. В тексте работы имеется ряд неточностей. Так, в списке сокращений и условных обозначений есть несоответствие названий величин и их размерности (σ_{ac} – проводимость на переменном токе, Ом-1·см-1; σ_{dc}– проводимость на постоянном токе, Ом-1·см-1). Это встречается и в тексте работы. Имеются нарушения нумерации в списке литературы, начиная с 83 ссылки.

Представленное выше замечание и вопросы не влияют на ценность работы.

Считаю, 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.

Официальный оппонент Бурмистров Владимир Александрович, доктор физико-математических наук (специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния), профессор, декан химического факультета, ФГБОУ ВО “Челябинский государственный университет”.

454001, г. Челябинск,
ул. Братьев Кашириных, 129
тел: 8(351)799-70-63
e-mail: burmistrov@csu.ru

Бурмистров Владимир Александрович

08.09.2025

Подпись Бурмистрова В.А. заверяю:

ВЕДУЩИЙ СПЕЦИАЛИСТ
ОТДЕЛА КАДРОВ
АКУТИНА В.