ОТЗЫВ

официального оппонента Шкерина Сергея Николаевича 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

Диссертационная работа Королевой Марии Сергеевны имеет стандартную структуру и содержит введение, семь глав, заключение, список литературы, включающий 374 ссылки, и три приложения. Диссертационная работа изложена на 236 страницах без учета приложений, содержит 106 рисунков, 33 таблицы.

Работа посвящена висмутсодержащим соединениям со структурой пирохлора, изучению их строения, исследованию оптических, диэлектрических и транспортных свойств. **Актуальность** исследования соединений на основе висмута вызвана наличием неподеленной электронной пары катиона висмута и его стереохимической активности, в результате которой возникает ряд характерных особенностей, обуславливающих их практическую значимость: искажение структуры (сегнетоэлектрические, антиферромагнитные свойства и свойства мультиферроика), стабилизация соединений (фазы Ауривиллиуса), изменение электронной структуры соединений (уменьшение ширины запрещенной зоны), формирование активных центров вследствие поляризации (проявление фотокаталитических свойств). Комплекс свойств таких соединений формируется вследствие сосуществования двух катионных позиций, в которых могут распределяться атомы заместители разной природы, а также возможностью сохранения структуры с большим дефицитом катионов в *A* и O' позициях, благодаря чему возможно формирование большого числа комбинаций. **Объектами исследования** диссертационной работы явились Zn-, Mg-, Mn-замещенные ниобаты висмута со структурой типа пирохлора, содопированные *s*, *p*, *d*, *f* элементами. Первые две матрицы характеризуются диэлектрическими свойствами в высокочастотной области (проводимость 10^{-10}-10^{-9} См/см при 25 °С), а Mn-замещенная матрица имеет проводимость 10^{-6} См/см при 25 °С. **Целью исследования** является установление закономерностей влияния природы замещающих катионов (*s*, *d* элементов), допантов и содопантов (*s*, *p*, *d*, *f* элементов) в ниобатах висмута со структурой типа пирохлора на их

диэлектрические, оптические и транспортные свойства. **Задачи работы** позволяют добиться выполнения поставленной цели.

В **главе 2** представлены методики синтеза и основные методы для аттестации образцов и исследованию их свойств. Используемые методы **определения структуры**, такие как: рентгеноструктурный анализ (анализ рентгенограмм, нейтронограмм по методу Ритвельда), локальный микроанализ по методу СЭМ-EDX, пикнометрия, определение зарядового состояния катионов переходных элементов по методу NEXAFS спектроскопии, а также использование результатов теоретических квантово-механических расчетов определения энтальпии формирования различных вариантов катионного распределения в пирохлорах позволяют определенно установить распределение катионов заместителей и допантов, содопантов по катионным позициям структуры. В результате структурных исследований (**глава 3**) установлены концентрационные области гомогенности твердых растворов и распределение катионов. Однако, следует заметить, точность содержания катионов до десятых долей может быть недостаточно достоверной. Исследования **термической стабильности** соединений, проведенных методом ДСК, в воздушной и восстановительной атмосфере также выявили определенные особенности. При содопировании *s* и *d* элементами происходит уменьшение температуры плавления соединений относительно температуры плавления матриц и ее повышение при содопировании *f* элементами ($\geq$ 1200 °C), что обусловлено различными величинами энергий связи «катион-кислород». В восстановительной атмосфере соединения устойчивы до температуры 400 °C, выше которой восстанавливается Bi^{3+}.

В главе 4 представлены результаты изучения **оптических свойств**. Применен как теоретический, так и экспериментальный подход к расчету ширины запрещенной зоны. Отсюда проведено разделение соединений на условно «широкозонные» и «узкозонные» полупроводники. Для «широкозонных» составов теоретические величины E_g хорошо соответствуют экспериментальным. Для «узкозонных» составов наблюдаются близкие тенденции в изменении E_g.

Электрические свойства соединений исследованы методом импеданс-спектроскопии и на постоянном токе в широкой области температур 25-750 °C. По результатам импеданс-спектров рассчитаны **диэлектрические характеристики (глава 5)**, установлены соответствующие зависимости

исследуемых свойств от природы и концентрации заместителя и допаната (содопанта) и от температуры при 1 МГц. Таким образом, выявляется теоретическая значимость работы, заключающаяся в установлении закономерности влияния содопантов, электронного строения на диэлектрические свойства (Mg/Zn)-замещенных ниобатов висмута: содопирование *s* элементами приводит к заметному увеличению диэлектрической константы ε'; содопирование *s-f* элементами – способствует уменьшению величины ε'; в *s-p* содопированных ниобатах висмута ε' увеличивается в ряду Al-Ga-In. Содопирование *d* элементами приводит к увеличению tanδ при $T > 25$ °C за счет повышения общей проводимости. С точки зрения практической значимости выявлены высокие диэлектрические показатели содопированных *s*, *p*, *f* элементами матриц Mg-, Zn-замещенных ниобатов висмута пирохлоров, сопоставимые с диэлектрическими характеристиками используемых диэлектриков, которые могут применяться как конденсаторы, буферные слои и транзисторы.

В главе 6 представлены результаты изучения **транспортных свойств** соединений пирохлоров: методом ТПИО с $C^{18}O_2$ и в эксперименте с ионблокирущими электродами установлена электронно-ионная проводимость для содопированных *d* элементами составов (10 См/см при 750 °C). Интересными с этой точки зрения являются Mn-замещенные ниобаты висмута с довольно высокой проводимостью, для которых уже при 50 °C активируется кислородный транспорт, обусловленный переменной степенью окисления *d* элемента. В случае Cu-содержащих составов температура активации выше, составляет 250 °C. Благодаря высокой смешанной проводимости, отсутствию взаимодействия пирохлоров с катодным материалом ТОТЭ $La_{0.7}Sr_{0.3}NbO_{3-\delta}$ до 800 °C на воздухе и сопоставимой с ним величиной КЛТР вытекает практическая значимость: использование замещенных ниобатов висмута, содопированных *d* элементами, в качестве компонентов катодного материала для среднетемпературных ТОТЭ.

Завершающая **глава 7** посвящена получению ряда низко-, средне- и высокоэнтропийных составов пирохлоров, фазовому анализу и влиянию степени энтропийности системы на оптические и диэлектрические свойства. К **новизне работы** следует отнести установление возможности получения соединений со структурой пирохлора с малым содержанием висмута (до 0.74 мол. %) в средне- и высокоэнтропийных составах замещенных ниобатов висмута, открывающие перспективу поиска новых составов с целью

улучшения диэлектрических свойств. Этой главой автор уточняет рассмотрение влияния катионов висмута и его содержания на свойства соединений.

Прочтение диссертации оставляет, в целом, приятное впечатление, однако возникли следующие **вопросы и замечания:**

1. Важным фактором является локальная структура, что особенно важно для мультикатионных пирохлоров. Действительно, до последнего времени применение стандартной для решения этой задачи методики комбинационного (рамановского) рассеяния света было не возможно. Причиной является то, что анионные вакансии, являющиеся неотъемлемым элементом данных структур, порождают фотолюминесценцию, которая маскирует структурные линии. Именно поэтому при исследовании этих объектов так активно используются емкостные измерения, которые позволяют получить, пусть косвенную, но реальную информацию о локальной структуре этих материалов. Однако уже несколько лет как найдено решение этой проблемы [**Неорганические материалы**. 2021. 57(11):1213-1219. DOI: 10.31857/S0002337X21100134]. Диссертант не использует эти новые возможности.

2. Журналы ***«Известия Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук»*** и ***«Труды Карельского научного центра Российской академии наук»*** не входят в список ВАК, рекомендуемый для опубликования результатов докторских диссертаций.

3. В ряде измерений использованы серебряные электроды. Что Вы можете сказать про растворение серебра в ваших образцах, в первую очередь, содержащих катионы щелочных металлов? Если Вы настаиваете на отсутствии растворения, является ли отсутствие интерколяции серебра результатом высокой концентрации анионных вакансий?

4. Почему по экспериментальным данным наблюдается постепенное уменьшение ширины запрещенной зоны при увеличении концентрации содопанта в *s*-, *p*-, *d*-содопированных составах? Для Eu-содопированных составов, наоборот, увеличение E_g? Чего следует ожидать для других *f*-элементов?

5. Можно ли рекомендовать к использованию и производству какие-то из полученных соединений?

6. В работе присутствует ряд неудачных выражений: «вялый процесс поляризации» (стр. 55), использован термин «антипредохранитель» без определения (стр. 66), имеется сбой нумерации в списке литературы.

Указанные вопросы и замечания носят частный характер, не ставят под сомнение выводы и не снижают научный уровень выполненной работы. Диссертация написана хорошим научным языком, грамотно структурирована, четко описаны результаты исследований и проведено сравнение с литературными данными. Выполнен большой объем работы, синтезировано и изучено большое число комбинаций составов с целью выявления тенденций структурных, в изменении оптических, диэлектрических и транспортных свойств от электронного строения элемента содопанта. Результаты экспериментальных данных, подтвержденных теоретическими первопринципными расчетами, говорят о достоверности (правильности) суждений и надежности выводов работы.

Полученные в работе результаты и выводы соответствуют поставленным цели и задачам. Защищаемые положения обоснованы и убедительны. Материалы диссертации опубликованы в рецензируемых научных журналах и прошли апробацию на международных и российских конференциях. Текст автореферата достаточно полно отражает содержание диссертации

По актуальности разрабатываемой темы, научной новизне, теоретической и практической значимости полученных результатов и экспериментальных исследований представленная диссертация отвечает критериям, установленным п. 9-11, 13, 14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в актуальной редакции). Автор диссертации, Королева Мария Сергеевна, заслуживает присвоения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Доктор химических наук,
главный научный сотрудник лаборатории кинетики
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
«Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН»

Шкерин Сергей Николаевич
9.09.2025

г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20;
shkerin@mail.ru, shkerin@ihte.ru

Подпись Шкерина С.Н. заверяю.
Ученый секретарь Института высокотемпературной
электрохимии УрО РАН, кандидат химических наук

Кодинцева Анна Олеговна