

ОТЗЫВ

на автореферат докторской диссертации Харитоновой Елены Петровны «Фазообразование, полиморфизм и свойства кислородпроводящих молибдатов и вольфраматов со структурой, близкой к флюоритовой», представленной на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.8 - физика конденсированного состояния

Актуальность темы. Поиск новых материалов и исследование их уникальных физических свойств является актуальной задачей современного материаловедения. Кислородпроводящие материалы особенно актуальны в связи с возможностью их практического применения. Например, в высокотемпературных топливных элементах, в газовых сенсорах и других технических приложениях. Традиционное исследование соединений с точки зрения установления взаимосвязей состав-структура-свойства безусловно актуально в теоретической основе получения перспективных материалов. Кроме того, большой интерес представляют изучение полиморфизма кислородпроводящих оксидов и исследование влияния примесей на фазовые переходы и свойства всех структурных модификаций, что поможет понять взаимосвязь между составом, структурой и свойствами соединений с кислородной проводимостью. Соискатель Харитонova Е.П. изучила однослойные фазы Ауривиллиуса Vi_2MeO_6 ($\text{Me} = \text{W}, \text{Mo}, \text{V}$) и некоторые смешаннослойные соединения, исходя из того, что хотя однослойные фазы Ауривиллиуса обладают наилучшими кислородпроводящими свойствами в семействе, однако полиморфизм данных соединений недостаточно изучен. Также соискатель выявила ряд проблем в изучаемой области: 1) слабо исследованы электрические свойства допированных соединений на основе Vi_2MoO_6 и Vi_2WO_6 , 2) хотя молибдат лантана $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ не является флюоритоподобным соединением и не имеет в структуре флюоритовых фрагментов, но разупорядочение его кислородной подрешетки и наличие собственных 5 вакансий по кислороду близко к тому, что наблюдается для соединений на основе Vi_2O_3 ; соответственно, как и в случае Vi_2O_3 , особенностями данного семейства являются сложный полиморфизм и возможность стабилизации кубической кислородпроводящей фазы при допировании; однако, их растворимость в структуре молибдата лантана невысока и твердые растворы ограничены; 3) полиморфизм беспримесных и допированных соединений со структурой $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, изучен слабо. Указанные соискателем проблемы являются безусловно актуальными.

В работе автору удалось не только осмыслить и систематизировать литературные данные, выявить проблемы и недостатки, но и логически безупречно поставить **цель и задачи** своего исследования, направленные на решение поставленных проблем.

Представленная в автореферате **научная новизна** отличается хорошим согласованием с задачами диссертационной работы. Хотелось бы прокомментировать некоторые из представленных положений:

Существование выявленных областей стабильности в изучаемых системах наверняка будет полезно при синтезе монокристаллов, а варьирование концентрации висмута может использоваться для управления синтезом соединений;

Факт того, что в кубических образцах при высоком содержании висмута ($x > 0.75$) закон Аррениуса для проводимости выполняется только в низкотемпературной области, а в высокотемпературной области проводимость подчиняется закону Фогеля-Таммана-Фулчера, позволяет чётко применять формульные модели при различных температурах;

При гетеровалентном допировании Bi_2WO_6 катионами Nb, Ta и Sb происходят исчезновение высокотемпературного реконструктивного фазового перехода и стабилизация низкотемпературных ромбических фаз вплоть до температуры плавления. Это может расширить возможности стабилизации области синтеза соединений; а факт того, что допированные ниобием и сурьмой монокристаллы Bi_2WO_6 не разрушаются при их нагреве и охлаждении, в отличие от беспримесных монокристаллов Bi_2WO_6 , позволяет надеяться на усиление устойчивости соединений в экстремальных температурных условиях;

Что касается **практической значимости**, то соискателем синтезированы и исследованы соединения, относящиеся к кислородпроводящим материалам, которые обладают высокой анионной проводимостью. Разработанные методы и подходы к синтезу и исследованию новых материалов, полученные данные об особенностях фазообразования, полиморфизма, проводимости, выявленные связи между составом, структурой и физическими свойствами могут быть основой для создания новых функциональных материалов с высокой анионной проводимостью и устройств на их основе. Это позволяет расширить область их практического применения. Экспериментальные данные, приведенные в работе, могут служить базой для теоретических расчетов для прогнозирования и улучшения важных для практического применения характеристик, таких как термическая устойчивость или ионная проводимость. Результаты, полученные в данной работе, могут быть использованы как руководство для синтеза перспективных соединений с полным анализом структуры и свойств кристаллических материалов.

Достоверность полученных результатов подтверждается большим числом проведённых экспериментов, использованием апробированных методов исследования, применением современного прецизионного экспериментального оборудования и воспроизводимостью результатов измерений с анализом их погрешностей. Кроме того, основные результаты работы прошли неоднократную экспертизу при реализации проектов РФФИ и плановых научных исследований.

Судя по автореферату, основные результаты исследования достаточно полно отражены в публикациях, и были представлены на научных конференциях самого высокого уровня.

По мере ознакомления с работой, описанной в автореферате возникает вопрос: «Установленные взаимосвязи между составом соединений, их физическими

свойствами и строением уже позволяют создать универсальную модель, отвечающую на основные вопросы? Можно ли будет прогнозировать свойства будущих соединений?»).

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Автореферат диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.3.8. – «физика конденсированного состояния» (по физико-математическим наукам), а также критериям, определённым пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении учёных степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, а также оформлена согласно требованиям Положения о совете по защите диссертаций на соискание учёной степени кандидата наук, на соискание учёной степени доктора наук Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель Харитоновна Елена Петровна заслуживает присуждения учёной степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.8. – «физика конденсированного состояния».

д.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник
ФГБУН БИП СО РАН

_____ Б.Г. Базаров

Базаров Баир Гармаевич,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Байкальский институт природопользования СО РАН, ведущий научный сотрудник, доктор физико-математических наук, доцент по специальности «Физика конденсированного состояния», г. Улан-Удэ,
01.04.07 –
физика конденсированного состояния,

«27» августа 2024., г. Улан-Удэ

Подпись Б.Г. Базарова заверяю:

Учёный секретарь ФГБУН Байкальск
институт природопользования СО РА

_____ Е.Ц. Пинтаева

24 г., г. Улан-Удэ

Федеральное государственное бю. _____ уки Байкальский институт природопользования СО РАН, 670047, Республика Бурятия, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, д. 6, т. 8(3012)-433676, e-mail: info@binm.bscnet.ru