

ОТЗЫВ
официального оппонента
на диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук
Ломакина Макария Сергеевича
на тему: «Формирование, строение, свойства соединений со структурой
пирохлора в системе $\text{Vi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ и функциональные материалы
на их основе»
по специальности 1.4.15 – Химия твердого тела

Актуальность диссертационной работы не вызывает сомнения. Особое внимание исследователей к соединениям со структурой пирохлора определяется широким спектром их функциональных свойств. В зависимости от состава они проявляют фотокаталитические, электрооптические, пьезоэлектрические, диэлектрические свойства, в них наблюдаются ферро- и ферримагнетизм, гигантское магнетосопротивление, металлическая и ионная проводимость. Структура пирохлора отличается высокой изоморфной емкостью, что объясняет разнообразие их составов. В частности, соединения со структурой пирохлора способны реализовываться с катионами Vi^{3+} в А-позиции и катионами переходных металлов в В-позициях. Двойные пирохлоры $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ подробно изучены. Висмут содержащие тройные пирохлоры $\text{Vi}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_7$ характеризуются высокой степенью структурного разупорядочения и являются типичными представителями геометрически фрустрированных магнетиков. Хорошо известно, что в пирохлорах и соединениях, содержащих пирохлороподобную фрустрированную магнитную подрешетку, основные состояния многократно вырождены и весьма чувствительны даже к малым возмущениям. Любые структурные искажения могут существенным образом изменить тип взаимодействия в магнитных подрешетках, привести к появлению конкурирующих обменных взаимодействий и, как следствие, к возникновению важных свойств и нетривиальных результатов. Поэтому поиск новых соединений со структурой пирохлора и установление взаимосвязи структурных изменений с особенностями их магнитного поведения не только позволяет развивать наши

знания о разупорядоченных системах, но и создает основу для получения новых материалов с уникальными магнитными характеристиками.

Научная новизна работы определяется тем, что автором разработана методика синтеза в гидротермальных условиях и получен ранее неизвестный ряд твердых растворов со структурой пирохлора в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$. Определено влияние условий синтеза (рН маточного раствора, температуры и продолжительности синтеза, а также условий формирования аморфного предшественника) на фазовый состав и микроструктуру получаемых в гидротермальных условиях образцов. Установлены концентрационные и температурные границы существования твердых растворов со структурой пирохлора $(\text{Bi}_{2-x}\text{Fe}_x\text{W}_y)\text{O}_6$. Решены структуры синтезированных твердых растворов со структурой пирохлора $(\text{Bi}_{2-x}\text{Fe}_x\text{W}_y)\text{O}_6$ различного состава. Установлено, что катионы Fe^{3+} и W^{6+} располагаются исключительно в подрешетке $B2O_6$, в то время как катионы Bi^{3+} располагаются в подрешетке A_2O , имеющей значительное количество катионных вакансий; при этом катионы Bi^{3+} смещены в общие кристаллографические позиции Вайкоффа – 96g. Определены ширины запрещенной зоны твердых растворов со структурой пирохлора $(\text{Bi}_{2-x}\text{Fe}_x\text{W}_y)\text{O}_6$ различного состава. Показано что ширина запрещенной зоны определяется непрямыми разрешенными электронными переходами и химический состав соединений практически не влияет на энергетическое положение максимума валентной зоны и минимума зоны проводимости. Изучены магнитные свойства твердых растворов со структурой пирохлора $(\text{Bi}_{2-x}\text{Fe}_x\text{W}_y)\text{O}_6$, и установлено, что все синтезированные пирохлоры относятся к магнитнофрустрированным материалам. В них осуществляется переход в состояние спинового стекла при низких температурах, обусловленное антиферромагнитными взаимодействиями ближнего порядка между ионами Fe^{3+} в октаэдрической В-подрешетке.

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения и списка литературы, содержащего ссылки на 254 литературных источника. Работа представлена на 183 страницах, содержит 66 рисунков и 22 таблицы.

Во введении автор обосновывает актуальность проблемы, формулирует цели, задачи исследования и выбранные подходы для их решения, что позволяет понять направленность отдельных этапов исследования; показывает научную новизну и практическую значимость полученных результатов.

Первая глава диссертации посвящена обзору имеющихся в литературе данных о фазовых равновесиях в двойных граничных системах и сведений о системе $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$. В главе рассмотрены структурные особенности висмутсодержащих пироксенов. Дан краткий обзор методов получения сложных оксидов со структурой пироксена, при этом особое внимание уделено возможности использования синтеза в гидротермальных условиях. Приведены сведения о магнитных свойствах пироксенов. Приведенный обзор позволяет представить степень изученности материала и обосновать актуальность работы, сформулировать цель и задачи исследования.

Вторая глава посвящена описанию экспериментального оформления работы. Рассмотрена процедура синтеза соединений со структурой пироксена в системе $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ в гидротермальных условиях. Перечислены исходные реактивы. Указаны используемые в работе методы определения элементного и фазового составов. Приводится исчерпывающая информация о методах изучения особенностей структуры и магнитных свойств синтезированных образцов.

Третья глава состоит из пяти разделов, посвященных описанию результатов исследования особенностей формирования соединений со структурой пироксена в условиях гидротермального синтеза, кристаллохимическому изучению пироксена переменного состава, реализующихся в системе $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$; установлению концентрационных границ области устойчивости твердых растворов со

структурой пирохлора, определению термической устойчивости соединений со структурой пирохлора, а также изучению оптических и магнитных свойств синтезированных соединений.

Научные положения, выносимые автором на защиту, основаны на результатах проведенных исследований, четко сформулированы, охватывают ключевые моменты, отраженные в тексте диссертации, и полностью обоснованы.

Содержание автореферата полностью соответствует диссертации.

Достоверность полученных результатов обеспечивалась применением комплекса современных взаимодополняющих физико-химических методов анализа и воспроизводимостью полученных результатов. Полученные данные опубликованы в рецензируемых научных изданиях соответствующего профиля, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, РИНЦ и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.15 – Химия твердого тела, а также представлены на научных конференциях, в том числе международных.

В целом, рассматриваемая диссертационная работа представляет собой завершенное научное исследование в области химии твердого тела, выполненное на высоком научном уровне, подтверждающим квалификацию автора. Работа написана хорошим языком. Диссертация М.С. Ломакина соответствует специальности 1.4.15 – Химия твердого тела, а именно следующим ее направлениям: 1. Разработка и создание методов синтеза твердофазных соединений и материалов. 2. Конструирование новых видов и типов твердофазных соединений и материалов. 7. Установление закономерностей «состав – структура – свойство» для твердофазных соединений и материалов. 8. Изучение влияния условий синтеза, химического и фазового состава, а также температуры, давления, облучения и других внешних воздействий на химические и химико-физические микро- и макроскопические свойства твердофазных соединений и материалов.

В качестве вопросов и замечаний по диссертации можно сформулировать следующие:

1. Элементный анализ синтезированных в гидротермальных условиях образцов показал присутствие в них ионов Na^+ , занимающих катионные вакансии в А подрешетке. Поэтому при нанесении составов синтезированных пирохлоров (по данным РСМА) на концентрационный треугольник системы $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ автор справедливо отмечает, что это проекция более сложной системы $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3 - \text{Na}_2\text{O}$. Однако, при определении области устойчивости пирохлора автор не учитывает возможное присутствие Na^+ в А-позиции, считая его несущественной примесью. Учитывая, что количество натрия в решетке пирохлора возрастает с уменьшением содержания висмута (118 стр.), именно с вхождением натрия может быть связан излом на зависимости параметра ячейки пирохлора от заселенности висмутом А-позиции (Рис.50). Поэтому необходимо было подробнее обсудить роль ионов Na^+ в формировании кристаллической решетки пирохлора и его влияние на распределение катионов по позициям в синтезированных соединениях, особенно в обедненной по висмуту области составов.

2. Элементный состав синтезированных образцов в приведенных таблицах указан в виде соотношения Bi/W , Fe/W , Bi/Fe . Было бы нагляднее привести содержание этих элементов в атомных %. Кроме того, учитывая обнаруженную автором корреляцию между содержанием Bi , Fe , W и Na , необходимо было привести данные о количестве натрия в образцах. Эти сведения отсутствуют в большинстве таблиц.

3. Анализ синтезированных образцов методом мессбауэровской спектроскопии при 300 К показал, что они имеют нетипичные для железосодержащих пирохлоров спектры. Количество наблюдаемых в спектре компонент превышает количество возможных для ионов Fe^{3+} неэквивалентных позиций в структуре пирохлора. Снижение температуры до 77 К вызвало также плохо объяснимые в рамках структуры пирохлора изменения спектров. По мнению автора, данный результат может быть вызван

присутствием в образце областей «упорядочения атомов кислорода или ионных вакансий», «структурных трансформаций при понижении температуры» и /или неизвестной рентгеноаморфной примесной фазы (содержание железа в которой, судя по спектрам, сопоставимо с количеством железа в пирохлоре). В то же время, магнитные измерения не показали наличие магнитной примеси в образцах. Было бы интересно более подробно исследовать природу этой аномалии.

4. В тексте диссертации отсутствуют такие важные величины, как значения эффективного магнитного момента для исследованных образцов. Совпадение этих величин, полученных с учетом молекулярных формул в расчете на один парамагнитный атом, с теоретическими косвенно подтверждают определенную другими методами степень окисления магнитных ионов и составы вновь обнаруженных фаз.

5. В работе подробно изучено влияние условий гидротермального синтеза на элементный и фазовый состав образцов, а также их микроструктуру. Сравнение этих результатов с известными данными для синтезированных в гидротермальных условиях висмутсодержащих пирохлоров другого состава, например, из систем $Bi - M - Sb - O$ ($M=Fe, Ni, Co$), могло бы показать особенности формирования соединений со структурой пирохлора в системе $Bi_2O_3 - Fe_2O_3 - WO_3$.

Указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.15 – Химия твердого тела (по химическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова, а также оформлена согласно требованиям Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук,


на соискание ученой степени доктора наук Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

Таким образом, соискатель Ломакин Макарий Сергеевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15 – Химия твердого тела.

Официальный оппонент:

доктор химических наук, главный научный сотрудник лаборатории синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья
Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

Егорышева Анна Владимировна



14.11.2024

Контактные данные:

тел.: +7(916) 322-80-96, e-mail: anna_egorysheva@rambler.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация:

02.00.04 – Физическая химия

Адрес места работы:

119991, Москва, Ленинский проспект, д. 31

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья

Тел.: +7(495) 633-85-34, e-mail: anna_egorysheva@rambler.ru

