

ОТЗЫВ

на автореферат 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

Работа, по сути, направлена на разработку фундаментальных основ управления проводящими свойствами на примере кислородпроводящих соединений в семействах Vi_2O_3 , $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$, $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ и фаз Ауривиллиуса, что предполагает практические приложения и обуславливает актуальность выбранной темы работы.

Представлен большой объем материала по синтезу, измерению проводящих, тепловых и диэлектрических свойств, полиморфизму, изоморфизму в катионных и анионных позициях сложных кислородных соединений. На основании обобщения этих результатов выявлены серии закономерностей и корреляций между составом, структурой и свойствами, которые позволили автору сформулировать подходы для создания эффективных проводящих материалов на основе этих материалов.

Материалы диссертации опубликованы в 38 статьях, рецензируемых международными базами Web of Science и Scopus, а также из перечня ВАК РФ. Представлены доклады на авторитетных отечественных и международных конференциях.

Конечно, есть несколько вопросов к работе, остановимся на некоторых из них:

1. С. 20, 22. Отмечается, «что непрерывные твердые растворы образуются только для составов $\text{Vi}_2\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_6\dots$ », они кристаллизуются в ромбической γ -фазе и являются изоструктурными. С повышением температуры в соединениях Vi_2WO_6 и $\text{Vi}_{2x}\text{MoO}_6$ происходит каскад фазовых переходов, образуются γ'''' -, γ''' - и γ' -полиморфы, причем высокотемпературные фазы кристаллизуются в разных пространственных группах. Как в таком случае отображаются эти переходы на фазовых диаграммах? На рис. 6 представлены только схемы переходов для $\text{Vi}_2\text{W}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{Me} = (\text{a}) \text{Nb}$, $(\text{б}) \text{Ta}$) без двухфазных областей. Подтверждены ли эти полиморфы структурно? Не хватает данных терморентгенографии.

«При замещении вольфрама мелким катионом ванадия, реконструктивный переход $\gamma'' \rightarrow \gamma'$ смещается в область низких температур. При замещении висмута крупным катионом Ва, а также катионов W(Mo) более крупными катионами Nb, Ta, Sb реконструктивный переход смещается в высокотемпературную область.» Оба результата неожиданны. За счет возрастания тепловых колебаний более мелких атомов, увеличивается их эффективный размер и можно ожидать скорее повышения температуры перехода, чем ее понижения. Что думает об этом соискатель?

2. С. 29. Обсуждая нелинейную зависимость коэффициента термического расширения поликристаллических образцов $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ и $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ от температуры, автор обращает внимание, что термическое расширение уменьшается с температурой. В чем причина этого? За счет возрастания термических колебаний атомов, расширение обычно возрастает.
3. **Терминология.** В качестве ремарки хотелось бы заметить, что представленные в автореферате «положения, выносимые на защиту», реально сложно защитить, т. к., по

сути, не содержат защищаемых положений. Представлен, в основном, материал, который «выносится на защиту» (иная формулировка). Конечно, такой вариант также возможен.

Также смущает в цели работы термин «Изучение фазообразования полиморфизма...». Просьба пояснить, в кристаллохимии изоморфизм, полиморфизм рассматриваются как явления.

Принципиальных замечаний нет.

Содержание работы **«Фазообразование, полиморфизм и свойства кислородпроводящих молибдатов и вольфраматов со структурой, близкой к флюоритовой»** соответствует паспорту специальности 1.3.8 – физика конденсированного состояния. По новизне и актуальности полученных результатов, уровню их обсуждения и практической значимости диссертация Е.П. Харитоновой соответствует Положению о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, а ее автор, **Харитонова Елена Петровна**, заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.8. – физика конденсированного состояния.

09 сентября 2024 г.

Бубнова Римма Сергеевна

доктор химических наук

(специальность 02.00.04 – физическая химия)

главный научный сотрудник лаборатории структурной химии оксидов (ЛСХО)

Филиала Федерального государственного бюджетного учреждения «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» — Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова (филиал НИЦ «Курчатовский институт» — ПИЯФ – ИХС)

199004, Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2

Тел. (812)328-97-11; e-mail: 1

Я, Бубнова Римма Сергеевна, даю согласие на обработку своих персональных данных.

/

/ Бубнова Р.С. /

Бирюков Ярослав Павлович

кандидат химических наук

(специальность 02.00.04 – физическая химия)

ведущий научный сотрудник Лаборатории структурной химии оксидов (ЛСХО)

Филиала Федерального государственного бюджетного учреждения «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» — Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова (филиал НИЦ «Курчатовский институт» — ПИЯФ – ИХС)

199004, Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2

Тел: (812) 328-85-89; e-mail: ;

Я, Бирюков Ярослав Павлович, даю согласие на ~~обработку~~ своих персональных данных.