

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Пискайкиной Марии Михайловны по теме «Синтез и свойства Na-, Mg-, Zn-, Y-допированных титанатов висмута со структурой типа пирохлора», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. – «Физическая химия»

1. Актуальность темы диссертационной работы

В последнее время наибольший интерес представляют исследования соединений со структурой типа пирохлора. Их допирование изовалентными ионами изменяет локальное зарядовое состояние и дефектность структуры, что во многом определяет диэлектрические свойства и ионную проводимость. Это создает перспективу получения новых материалов для высокочастотных, накопительных конденсаторов и ионных проводников.

Титанат висмута $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ привлекателен как диэлектрик с высокими значениями диэлектрической проницаемости, однако характеризуется невысокой термической стойкостью. Допирование соединения атомами с меньшим, чем висмут, ионным радиусом приводит к термостабилизации соединений и изменяет его физико-химические свойства.

Исследование твердых растворов висмутсодержащих титанатов со структурой типа пирохлора представляет интерес, поскольку изменение заряда допантов и их окружения определяют свойства соединений, перспективных как основа получения материалов для современных электронных электрохимических устройств и фотокатализаторов.

Однако данные, касающиеся особенностей получения твердых растворов на основе $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, влияния допирования на дефектность, кристаллическую структуру, диэлектрические свойства и проводимость, в литературе немногочисленны.

В связи с этим выбранная автором тема, включающая получение и исследование физико-химических свойств, состава и структуры вновь синтезированных твердых растворов $\text{Bi}_{1.4}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$, $\text{Bi}_{1.6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ (M – Na, Mg, Zn), $\text{Bi}_{1.5}\text{Y}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$, $\text{Bi}_{1.3}\text{Y}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$, изучение электронной и ионной проводимости

соединений в зависимости от степени допирования, температуры и состава среды, является актуальной.

2. Анализ основного содержания

Диссертация изложена на 170 страницах машинописного текста, содержит 66 рисунков, 14 таблиц. Работа состоит из введения, четырёх глав, выводов, списка цитируемой литературы из 147 наименований и приложения.

Во введении обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель, задачи, научная новизна, практическая значимость диссертационной работы и выносимые на защиту положения.

В первой главе достаточно полно проводится сравнительный анализ физико-химических свойств соединений на основе титаната висмута, обсуждается взаимосвязь между особенностями структуры типа пирохлора, диэлектрическими и электрофизическими свойствами, приводится зонная структура соединений. Подробно описываются данные по исследованию электрофизических свойств соединений в зависимости от частоты электрического поля и температуры с использованием анализа комплексной диэлектрической проницаемости, электрического модуля и импеданса.

На основе критического анализа и обобщения представленного обзора формулируются задачи исследования.

Во второй главе детально описаны методы и подходы, реализуемые в диссертационной работе. Раскрыты основные методики синтеза твердых растворов на основе титаната висмута, представлены способы допирования оксидных систем. Обоснованно предложен 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.

В третьей главе представлены результаты синтеза и исследования стабильности, строения и оптических свойств допированных Na, Mg, Zn, Y титанатов висмута.

На основании результатов РФА и СЭМ установлены области гомогенности пироклоров состава $\text{Bi}_{1.6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($M - \text{Na, Mg, Zn; } x(\text{Na}) \leq 0.1; x(\text{Mg}) \leq 0.20; x(\text{Zn}) \leq 0.2$). Указывается, что в системах с меньшим содержанием висмута $\text{Bi}_{1.4}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($M - \text{Na, Mg; } 0.2 \leq x(M) \leq 0.3$) содержание примесной фазы составляет 1-5 %. Показано, что распределение допантов по кристаллографическим позициям структуры пироклора, определенное на основании структурного анализа, и сопоставление пикнометрических плотностей с рентгенографическими плотностями, хорошо согласуются между собой. Оптические свойства Na-, Mg-, Zn-, Y-содержащих титанатов висмута, установленные по диффузным спектрам отражения однофазных соединений по величине ширины запрещенной зоны, указывают, что все титанаты висмута со структурой пироклора, допированные Na, Mg, Zn, Y, являются условно «широкозонными» полупроводниками.

Важным является и заключение о том, что с ростом концентрации допанта происходит уменьшение ширины запрещенной зоны по сравнению с $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, что во многом может определять изменение электрических свойств при допировании титаната висмута

В четвертой главе представлены результаты исследования и обсуждение электрофизических свойств допированных титанатов висмута со структурой пироклора. Методом импеданс-спектроскопии в широком диапазоне частот изучено диэлектрическое поведение образцов $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.6}$ и $\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_6$ в низкотемпературной области от - 150 до 100 °С. В высокотемпературном диапазоне исследования выполнены для пироклоров $\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($x = 0.1; 0.2$), $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($x = 0.1; 0.2$), $\text{Bi}_{1.6}\text{Na}_{0.08}\text{Ti}_2\text{O}_{6.44}$, $\text{Bi}_{1.3}\text{Y}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$ и $\text{Bi}_{1.5}\text{Y}_{0.25}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$. Проводимость допированных титанатов висмута в зависимости от частоты и температуры исследована для твердых растворов $\text{Bi}_{1.6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($M - \text{Mg, Na, Zn, } 0.05 \leq x(\text{Mg}) \leq 0.20; 0.05 \leq x(\text{Na}) \leq 0.1;$

$0.05 \leq x(\text{Zn}) \leq 0.2$) и $\text{Bi}_{1.30}\text{Y}_{0.50}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$. Допирование атомами *s*-, *d*-элементов приводит к незначительным изменениям проводимости при изменении природы и концентрации допанта в пределах 0.3 порядка. Для соединений $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.6}$ и $\text{Bi}_{1.6}\text{Ti}_2\text{Zn}_{0.2}\text{O}_6$ исследовано поведение проводимости в разных газовых средах (в аргоне, на воздухе, в кислороде). Показано, что при температурах выше 400 °С все соединения обладают электронной и ионной проводимостью.

Работа завершается заключением, в котором приведено обобщение полученных результатов, и выводами. Полученные результаты и выводы соответствуют поставленным целям.

Таким образом, диссертационная работа Пискайкиной М.М. представляет собой комплексное завершенное исследование, выстроенное логически верно, начиная с постановки цели, формулировки основных задач, обоснования выбора объектов, описания проведенных исследований и заканчивая анализом полученных результатов. Выводы диссертационной работы последовательны и обоснованы.

3. Обоснованность выбора методов исследования

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

Определение фазового состава и рентгеноструктурный анализ проведен с помощью дифрактометра SHIMADZU XRD-6000. Анализ профиля рентгенограмм методом Ритвельда выполнен с использованием пакета программ *FullProf*. Уточнение фазового и количественного состава образцов проводили при помощи сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA 3 SBU. Температуры плавления образцов определяли методом дифференциальной синхронной калориметрии (ДСК) на приборе NETZSCH STA 409 PC/PG. Спектры диффузного отражения в УФ–видимом диапазоне регистрировали с помощью спектрофотометра Shimadzu 2600i, оснащенного интегрирующей сферой ISR-2600.

Для измерения электрофизических свойств использовали ряд приборов: измеритель LCR цифровой МТ-4090; ALPHA-AT спектрометр Novocontrol BDS и E7-28, МНИПИ.

4. Научная и практическая ценность

В данной работе Пискайкиной М.М. проведено комплексное исследование и получены новые данные о строении, оптических и электрических свойствах термостабильных пироклоров, допированных цинком, магнием, натрием и иттрием титанатов висмута.

В работе впервые установлены области формирования твердых растворов титаната висмута со структурой типа пироклора, допированных ионами натрия, магния, цинка, иттрия, и предложена модель их распределения по кристаллографическим позициям данной структуры.

Получены новые данные об оптических и электрофизических свойствах допированных титанатов висмута со структурой пироклора, установлены зависимости общей проводимости от концентрации допанта, температуры, среды и выявлена протонная проводимость. Предложены возможные механизмы диэлектрической релаксации и проводимости допированных титанатов висмута со структурой пироклора.

Результаты, полученные в работе, дополняют имеющиеся сведения о допированных титанатах висмута. Полученные в работе натрий-, магний-, цинк-, иттрий-содержащие титанаты висмута со структурой пироклора 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. 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 экспертизы результатов при рецензировании опубликованных статей.

Все научные положения и заключения, представленные в диссертационной работе, достаточно полно и всесторонне обоснованы. Выводы сформулированы грамотно и четко. Они в полной мере отображают результаты диссертационной работы.

Результаты, представленные в диссертации, полностью соответствуют поставленной цели и задачам. Основное содержание работы опубликовано в 22 печатных работах, из них 4 статьи - в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, 4 работы - в сборниках материалов конференций, 14 тезисов докладов.

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 1 декабря 2016 г.) «№8. Энергетика, энергосбережение, ядерная энергетика» и критическим технологиям «№ 15. Технологии новых и возобновляемых источников энергии, включая водородную энергетику», «№ 25. Технологии создания электронной компонентной базы и энергоэффективных световых устройств»

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.

По работе имеются ряд вопросов и замечаний

1. Во второй главе описано получение образцов в виде таблеток для электрофизических исследований путем обжига при температуре 1100 °С. Происходит ли изменение плотности образцов, подтверждающее протекание процессов спекания и получение плотной керамики? Как проводилось определение пористости образцов?

2. В результате проведения термогравиметрических измерений магнийсодержащего пирохлора отмечается присутствие в соединении структурной воды. Как это учитывается при электрофизических исследованиях?

3. Что являлось основным критерием выбора модели распределения атомов в исследуемых фазах по правильной системе точек структуры типа пирохлора (пр.гр. симм. $Fd\bar{3}m$) по данным рентгеноструктурного анализа?

4. Проведенные в работе диэлектрические измерения магний и цинксодержащих образцов показывают высокие значения действительной части диэлектрической проницаемости и зависимость ее от температуры и частоты электрического поля. Являются ли данные соединения сегнетоэлектриками и какой тип поляризации реализуется в этом случае? Почему при анализе диэлектрических свойств не используется построение диаграмм Коула - Коула?

5. В работе показано, что ионная проводимость однофазных образцов возрастает с увеличением количества допантов. Участвуют ли в переносе заряда ионы допантов, и какую долю составляет электронная проводимость в общей проводимости соединений?

6. В тексте работы имеется ряд неточностей и разночтений в использовании терминов. Так, при описании диэлектрических свойств употребляются термины «реальная часть диэлектрической проницаемости», «действительная часть диэлектрической проницаемости», «вещественная часть диэлектрической проницаемости» (стр. 33, 90, 128). В соотношении Йоншера (формула 2.21 и формула 1.1) имеется несоответствие. В формуле (2.13) нет пояснения для коэффициента D .

Сделанные замечания не снижают значимости и ценности представленной работы.

Заключение

Диссертационная работа Пискайкиной Марии Михайловны по теме «Синтез и свойства Na-, Mg-, Zn-, Y-допированных титанатов висмута со структурой типа пироклора» представляет собой законченное исследование по актуальной тематике, выполненное на современном уровне, результаты которого надежны и достоверны. Диссертационная работа соответствует специальности 1.4.4 – Физическая химия (отрасль науки - химия), соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении учёных степеней в УрФУ», а автор работы, Пискайкина Мария Михайловна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – «Физическая химия».

Официальный оппонент:

Бурмистров Владимир Александрович, профессор, д.ф-м.наук (шифр: 01.04.07), профессор кафедры химии твердого тела и нанопроцессов

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Челябинский государственный университет»

454001 г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, 129,

химический факультет Челябинского государственного университета

тел. 8(351)799-70-63;

e-mail burmistrov@csu.ru

Бурмистров Владимир Александрович

04.09.2024

Подпись Бурмистрова. В. А. заверяю:

