

**ОТЗЫВ**  
**официального оппонента на диссертационную работу**  
**Пискайкиной Марии Михайловны**  
**«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**

Диссертационная работа Марии Михайловны Пискайкиной посвящена исследованию допированных висмутсодержащих титанатов со структурой типа пирохлора. Поводом для проведения такого исследования явилась, прежде всего, информация о диэлектрических свойствах  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , которые характеризуют это соединение как потенциальную основу для создания высокочастотных керамических конденсаторов, накопительных конденсаторов и других приложений. В последние годы сотрудниками ФГБУН «Институт химии Коми НЦ УрО РАН» были проведены пионерские исследования строения, электрофизических свойств чистого и допированного *p*-, *d*- и *P3* элементами  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . Также в этих работах была обозначена перспектива и необходимость углубленного исследования этих соединений, поскольку закономерности влияния природы и количества допанта на кристаллохимические, электрофизические, оптические и транспортные свойства и механизмы их формирования остались неустановленными.

В настоящей работе автором, Пискайкиной Марией Михайловной, была поставлена цель: установить закономерности влияния атомов-допантов натрия, магния, цинка, иттрия на строение, термическую стабильность, электрические, оптические и транспортные свойства  $\text{Bi}_{1.4}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ,  $\text{Bi}_{1.6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  (*M* – Na, Mg, Zn),  $\text{Bi}_{1.5}\text{Y}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ,  $\text{Bi}_{1.3}\text{Y}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ . В рамках этого исследования были решены следующие задачи: – синтезировать натрий-, магний-, цинк-, иттрийсодержащие титанаты висмута со структурой типа пирохлора;- установить области их формирования и термической стабильности;- изучить распределение допантов в катионных позициях структуры;- исследовать оптические свойства полученных твердых растворов;- изучить проводимость и диэлектрические свойства допированных титанатов висмута в зависимости от температуры, среды и концентрации допанта.

На основе полученных экспериментальных данных и созданных в работе модельных представлений о структурной разупорядоченности были предложены вероятные механизмы формирования оптических, электрофизических и транспортных свойств твердых растворов со структурой типа пирохлора. Полученные результаты позволяют оценить избранное направление работы как безусловно **актуальное**, поскольку данный цикл исследований лежит в круге фундаментальных вопросов физической химии, посвященных представлениям о кристаллохимической обусловленности формирования свойств сложных оксидов, перспективных для использования в различных современных технических приложениях.



Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, заключения, выводов и списка литературы, содержащего 147 библиографических ссылок. Текст работы изложен на 166 страницах, включает в себя 67 рисунков и 14 таблиц. В диссертации обоснована актуальность тематики, сформулированы цель, задачи и научная новизна проведенного исследования, приведены положения, выносимые автором на защиту работы и сведения о ее апробации.

**Первая глава** работы посвящена анализу литературных данных по теме исследования, в ней сформулированы основные проблемы, решение которых служит достижению поставленной цели.

**Во второй главе** описаны используемые для решения поставленных задач методы определения фазового состава, структуры и свойств. **Достоверность полученных автором результатов** обеспечена взаимодополняющими методами аттестации и исследования образцов. В работе проведена оценка погрешности измерений.

Последующие главы посвящены исследованию кристаллохимических, электрофизических и оптических свойств допированных Na, Mg, Zn, Y титанатов висмута. **В третьей главе** представлены результаты синтеза и исследования стабильности, строения и оптических свойств допированных титанатов висмута. Так, на основе данных ДСК и ТГ сделан вывод о стабильности исследуемых образцов вплоть до температуры 1230°C. На основе сопоставления концентрационных зависимостей рентгеновской и пикнометрической плотности и полнопрофильного анализа рентгенограмм сделан вывод о замещении допантами только ионов висмута. Представлены значения ширины запрещенной зоны для прямых и непрямых разрешенных электронных переходов. **В четвертой главе** приведены результаты исследования и обсуждение электрофизических свойств допированных титанатов висмута. Показано, что проводимость твердых растворов обусловлена электронным и ионным транспортом и возрастает с увеличением концентрации допанта. Для всех исследуемых образцов в условиях влажного воздуха выявлена протонная проводимость в области температур 200-500 °C. В этой же главе представлены и обсуждены возможные механизмы формирования транспортных и диэлектрических свойств как исходного титана висмута, так и твердых растворов на его основе.

**В заключении и выводах** приводится обобщающий анализ закономерностей влияния природы и количества допанта на кристаллохимические, электрофизические, оптические и транспортные свойства титанатов висмута. Установлено, что наиболее значимыми факторами, определяющими эти свойства, наряду с размерным, являются зарядовое состояние допанта и его распределение по кристаллографическим позициям.

**Значимость для науки и практики выводов и рекомендаций.** Представленная исследовательская работа, выполненная Марией Михайловной Пискайкиной, имеет определенное теоретическое и практическое значение.



Полученные результаты по кристаллохимическим, электрофизическим, оптическим и транспортным свойствам висмутсодержащих титанатов со структурой типа пироклора являются материаловедческой базой для установления возможностей их практического использования. Продолжение работ в данном направлении может служить основой для создания конструктивных элементов современных технических устройств. Результаты исследований могут быть включены в содержание лекций и практических занятий по курсам физической химии, химии твердого тела и кристаллохимии.

По работе имеются следующие вопросы:

1. Чем обусловлен выбор концентрации  $V_i$  в исследуемых твердых растворах и выбор столь различных по зарядовому состоянию, электронному строению, размерным характеристикам допантов титаната висмута? Связаны ли выявленные характеристики разупорядочения структуры с выбором допантов?
2. Почему для исследования проводимости образцов в работе были использованы серебряные контакты в отличие от стандартных платиновых?
3. Как определялась величина смещения атомов кислорода методом полнопрофильного анализа дифрактограмм? Есть ли литературные аналоги оценки такого смещения?
4. Согласно данным ДТА-ТГ и РФА при плавлении образца  $Bi_{1,6}Zn_{0,1}Ti_2O_{6,5}$  происходит существенная убыль массы, сопровождаемая эндотермическим эффектом и разложением образца. Почему в этом случае температуры плавления и кристаллизации практически совпадают?
5. Как на конкретном примере можно показать, что распределение ионов допантов по структурно неэквивалентным позициям существенным образом влияет на диэлектрическое поведение исследуемых соединений?
6. О чем свидетельствуют сравнимые по величине тангенсы угла диэлектрических потерь для недопированного титаната висмута и допированного ионами  $Y, Sc, Zn, Mg$  ( $tg\delta \sim 0,004-0,007$ ) ?

### Заключение

Диссертационная работа Марии Михайловны Пискайкиной представляет собой законченное научное исследование. Разделы работы взаимосвязаны и логично дополняют друг друга, выводы находятся в полном соответствии с полученными автором результатами. Результаты работы опубликованы в 4 статьях в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК и Аттестационным советом УрФУ и представлены на 18 конференциях. Содержание автореферата отражает материал и выводы диссертации. **Диссертационная работа соответствует специальности 1.4.4. Физическая химия и соответствует требованиям п.9 «Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ»,** то есть представляет собой научно-квалификационную работу, в которой решена важная для развития физической химии научная проблема: установлены



закономерности влияния природы допанта на формирование кристаллохимических, электрофизических, оптических и транспортных свойств висмутсодержащих материалов со структурой типа пирохлора, перспективных для использования в современных технических приложениях. Полагаю, что Пискайкина Мария Михайловна заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. – Физическая химия.

Сведения об официальном оппоненте:

Красненко Татьяна Илларионовна,

доктор химических наук,

специальность 1.4.4. – физическая химия,

профессор,

главный научный сотрудник лаборатории оксидных систем Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт химии твердого тела УрО РАН»

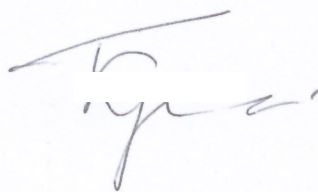
Почтовый адрес: 620990, Россия, г.Екатеринбург, ул.Первомайская, 91

Эл.почта: [krasnenko@ihim.uran.ru](mailto:krasnenko@ihim.uran.ru)

Телефон: (343) 362-33-03

19.08.2024

Официальный оппонент:

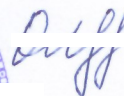


Красненко Т.И.

Подпись Красненко Т.И. удостоверяю:

Ученый секретарь Института химии твердого тела

УрО РАН, кандидат химических наук



Липина О.А.

