

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Головачева И. Б. «Кристаллическая структура, кислородная нестехиометрия и физико-химические свойства оксидов в системе $1/2\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-BaO-}1|2\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CoO}$ » представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. – Физическая химия

Представленная работа – это демонстрация успешности применения развитой на кафедре физической и неорганической химии УрФУ методологии, к исследованиям многокомпонентных систем. Речь идет о квазичетверной системе $1/2\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-BaO-}1|2\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CoO}$, для которой решение задачи по установлению количественной взаимосвязи измеряемых ключевых макросвойств объектов с равновесными концентрационными формами доминирующих дефектов, ответственных за эти свойства, актуально. Работа представлена тремя важными разделами. В первом – обоснован ввод дополнительного элемента в систему, железа в подрешетку кобальта, способного улучшать искомые электрохимические свойства, и показана возможность количественного решения на приемлемом уровне задачи взаимосвязи макросвойств с дефектной структурой этих сложных объектов. Во втором – при изучении взаимосвязи, предпочтение отдано термодинамическому эксперименту со специфическими средствами контроля параметров состояния объектов, что обеспечило надежность первичных данных с точностью, необходимой для моделирования термодинамического аспекта уже конкретной материаловедческой задачи. Здесь были прецизионно определены области однородности двух типов твердых растворов двояко замещенных, поля их стабильности в координатах $T\text{-}p_{\text{O}_2}\text{-}x_{\text{примес}}$; и значимое внимание уделено кислородной нестехиометрии, включая и кинетику процесса ее возникновения по реакции твердое-газ в широком диапазоне температур. В третьем разделе решены вопросы совместной обработки термодинамических данных, и определены природа и концентрация доминирующих электронных дефектов большой серии образцов с позиций квазихимического метода. Согласованная термодинамическая информация изображена графически, наглядно отражая вариантность системы, природу дефектов и характер их взаимодействия в заданных условиях формирования. Именно адекватность используемых автором физико-химических моделей и надежность количественных термодинамических данных обеспечили правильность конечных выводов, включая и вывод относительно функциональной полезности изучаемых объектов.

Что касается кристаллической структуры разупорядоченных состояний, то степень детализации структурных данных здесь представлена лишь возможностью метода порошковой дифракции с низкой чувствительностью обнаружения тонко масштабной микрогетерогенности. В системе при замене Ba на Sm и Fe на Co в области морфотропного фазового перехода установлен широкий изоморфизм разупорядоченного состояния. Однако в реальности вполне ожидаемо, что образцы могут быть не полностью

разупорядоченными, поскольку напряжения, возникающие в структуре при замене атомов, обычно релаксируют с формированием двойниковой или блочной структуры с разнообразием межблочных границ. Масштаб влияния микрогетерогенности на макросвойства остается непонятным без определения локального распределения катионов разного сорта по эквивалентным позициям. Понятно, что решение такой задачи завязано на применение, как более чувствительных структурных (РСА) и/или химических методов (электронно-микронзондовый анализ РСМА), так и на получение тестируемых образцов монокристалльного качества. Но это уже постановка исследований совсем другого характера, выходящее за рамки рассматриваемой работы. В заключение отзыва, оценивая значимость и востребованность полученного совокупного нового знания в области материаловедения объектов данной системы, я бы хотела особенно отметить разные стороны деятельности автора, проявленные по ходу выполнения исследования. В первую очередь, его эрудицию, заложенную глубоким знанием фундаментальных основ физической химии твердого тела, его квалификацию, проявленную при выборе эффективных и информативных методов исследования, его работоспособность, реализующуюся наработкой большого массива качественных экспериментальных данных, его профессионализм при метрологической обработке и согласовании полученных разнородных экспериментальных данных, и его повышенную требовательность к достоверности конечных выводов, ограниченность которых обусловлена ограниченностью использованной доступной техники.

Перечисленные выше фундаментально значимые достижения работы указывают на ее полноту и завершенность, и с этих позиций я считаю, что работа Головачева Ивана Борисовича полностью соответствует паспорту специальности 1.4.4 - физическая химия, и отрасли наук, по которым она представлена к защите. Эта диссертационная работа соответствует также требованиям п. 9 Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ, а сам автор заслуживает искомой им степени кандидата наук по специальности 1.4.4. – физическая химия.

Васильева Инга Григорьевна

Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник
Лаборатория синтеза и роста монокристаллов соединений РЗЭ,
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирское отделение РАН
630090 Россия, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 3.

kamarz@niic.nsc.ru

(8-383)330-84-65

630090 Новосибирск, пр. Акад. Лаврентьева,3

3 декабря 2024 г.



Подпись ЗАБЕРЯЮ
УЧ. СЕКРЕТАРЬ ИИХ СО РАН
О.А. ГЕРАСЬКО
"03" 12 2024

